

Niedervalente Organometallverbindungen – Synthese, Reaktivität und potentielle Verwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

M. Sc. Daniella Iris Schuchmann

geboren in München

Fakultät für Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2006 bis September 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 15.12.2009

Gutachter:	Prof. Dr. Stephan Schulz
	Prof. Dr. Matthias Epple
	Prof. Dr. Sanjay Mathur
Vorsitzender:	Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Für
meine Eltern, Torsten und Pia

*Alles Wissen und alles Vermehren
unseres Wissens endet nicht mit
einem Schlusspunkt, sondern mit
einem Fragezeichen. Ein Plus an
Wissen bedeutet ein Plus an
Fragestellungen, und jede von ihnen
wird immer wieder von neuen
Fragestellungen abgelöst.*

Hermann Hesse

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	5
2	Einleitung	7
2.1	Halbleitermaterialien	7
2.2	Erzeugung von dünnen Filmen	9
3	Ziel der Arbeit	17
4	Theoretischer Teil	19
4.1	Distibane	19
4.1.1	Historie.....	19
4.1.2	Synthesen	19
4.2	Synthese von Gruppe 13/15-Heterozyklen	21
4.3	CVD-Anlage	26
4.4	MOCVD-Studien	29
4.4.1	Thermochemische Eigenschaften des Precursors [^t Bu ₂ GaSbEt ₂] ₂ 2..	29
4.4.2	Abscheidestudien	32
4.4.2.1	Schichtdicke.....	32
4.4.2.2	Materialkomposition	32
4.4.2.3	Kristallinität	34
4.4.2.4	Oberflächenmorphologie	35
5	Zusammenfassung und Ausblick	43
6	Einleitung	45
6.1	Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen	45
6.2	Niedervalente Verbindungen mit Elementen der 2. und 12. Gruppe.....	46
7	Ziel dieser Arbeit	57
8	Theoretischer Teil	59
8.1	Adduktbildungsreaktionen.....	59
8.1.1	Reaktion von [Cp* ₂ Zn] 4 mit verschiedenen Lewis Basen	59
8.1.2	Reaktion von [Cp* ₂ Zn ₂] 3 mit dmap	61
8.2	Substitutionsreaktionen.....	67
8.2.1	Reaktion von [Cp* ₂ Zn ₂] 3 mit MesnacnacH	67
8.2.2	Synthese des basenstabilisierten [Zn ₂] ²⁺ -Kations 14	73
9	Zusammenfassung und Ausblick	83
10	Experimenteller Teil	87
10.1	Arbeitstechniken	87
10.2	Verwendete Chemikalien.....	87
10.3	Analytik	88

10.4	Synthese von GaSb-Verbindungen	89
10.4.1	Synthese von [^t Bu ₃ GaSb(Et ₂) ^t Bu] 1	89
10.4.2	Synthese von [^t Bu ₂ GaSbEt ₂] ₂ 2	90
10.4.3	Synthese von GaSb-Filmen mittels MOCVD	91
10.5	Synthese von Zinkverbindungen	94
10.5.1	Synthese von [Cp* ₂ Zn ₂] 3	94
10.5.2	Synthese von [Cp* ₂ Zn ^t Py] 7	95
10.5.3	Synthese von [Cp* ₂ Zndmap] 8	96
10.5.4	Synthese von [Cp* ₂ Zn ₂ dmap ₂] 9	97
10.5.5	Synthese von [Mesnacnac ₂ Zn ₂] 12	98
10.5.6	Synthese von [MesnacnacZnH] ₂ 13	99
10.5.7	Synthese von [Zn ₂ (dmap) ₆][Al{OC(CF ₃) ₃ }] ₂ 14	101
11	Literaturverzeichnis	103
12	Danksagung	111
13	Anhang	113
13.1	Kristallographischer Anhang	113
13.1.1	[^t Bu ₃ GaSb(Et ₂) ^t Bu] 1	113
13.1.2	[Cp* ₂ Zn ^t Py] 7	118
13.1.3	[Cp* ₂ Zndmap] 8	122
13.1.4	[Cp* ₂ Zn ₂ dmap ₂] 9	127
13.1.5	[Mesnacnac ₂ Zn ₂] 12	133
13.1.6	[MesnacnacZnH] ₂ 13	139
13.1.7	[Zn ₂ (dmap) ₆][Al{OC(CF ₃) ₃ }] ₂ 14	152
14	Verbindungsverzeichnis	159
15	Publikationen	161
16	Lebenslauf	163

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

Å	Angström (10^{-10} m)	Me	Methyl
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie	Mes	2, 4, 6, Trimethylphenyl
AFM	Rasterkraftmikroskopie	MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
Cp	Cyclopentadienyl	Hnacnac	1,3-Diketimin
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
d	Dublett	Ph	Phenyl
dd	Dublett von Dubletts	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
DFT	Density Functional Theory	ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
δ	chemische Verschiebung	^t Py	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	ppm	parts per million
dmap	4-Dimethylaminopyridin	q	Quartett
DTA	Differenz-Thermoanalyse	REM	Rasterelektronen-mikroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	RT	Raumtemperatur
E	Element der Gruppe 15	s	Singulett
E _g	Band-Gap Energie	s. o.	siehe oben
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	s. u.	siehe unten
Et	Ethyl	t	Triplett
Et ₂ O	Diethylether	TEM	Transmissionselektronen-mikroskopie
eV	Elektronenvolt	TGA	Thermogravimetrische Analyse
h	Stunde	THF	Tetrahydrofuran
Hz	Hertz	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
IR	Infrarot	Xyl	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃
J	Kopplungskonstante	XRD	Röntgendiffraktometrie
L	Ligand	ν	Wellenzahl
M	Element der Gruppe 13	vgl.	vergleiche
M'	Element der Gruppe 12	z. B.	zum Beispiel
m	Multipllett		

1 Vorwort

Diese Arbeit ist in zwei unterschiedliche Themenbereiche eingeteilt, die unabhängig voneinander bearbeitet worden sind. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese von so genannten *Single-Source-Precursoren* und deren Verwendung in MOCVD-Reaktionen. Im zweiten Teil werden Studien zur Synthese und Reaktivität von neuen niedervalenten Verbindungen mit Zink-Zink-Bindungen vorgestellt.

Von molekularen Verbindungen zu dünnen Filmen

2 Einleitung

2.1 Halbleitermaterialien

Mit der Entdeckung des Siliziums im Jahr 1823 durch BERZELIUS begann das Zeitalter der Halbleiter. Bei Halbleitern handelt es sich um Materialien, die in Abhängigkeit von der Temperatur leitende bzw. nicht leitende Eigenschaften besitzen. Sie zeichnen sich durch eine hinreichend kleine Bandlücke aus, die es ermöglicht, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Die dafür notwendige Energie bezeichnet man als „Band-Gap Energie“ E_g . Bei $E_g < 4 \text{ eV}$ ^[1] spricht man üblicherweise von einem Halbleiter, oberhalb von 4 eV von einem Isolator. Halbleiter werden in direkte und indirekte Halbleiter unterteilt. Findet der Übergang vom Valenzband in das Leitungsband direkt statt, spricht man von einem direkten Halbleiter. Bei einem indirekten Halbleiter befindet sich das Maximum des Valenzbandes nicht direkt über dem Minimum des Leitungsbandes, so dass zum Übergang zusätzlich ein Impulsübertrag benötigt wird (siehe Abbildung 2.1). Zu den direkten Halbleitern zählen die meisten III-V-Halbleiter und II-VI-Halbleiter und zu den indirekten Halbleitern Si, Ge oder auch GaP (vgl. Abbildung 2.2). Indirekte Halbleiter sind nicht für Diodenlaser und nur eingeschränkt für LED's (light emitting diodes) geeignet.^[2]

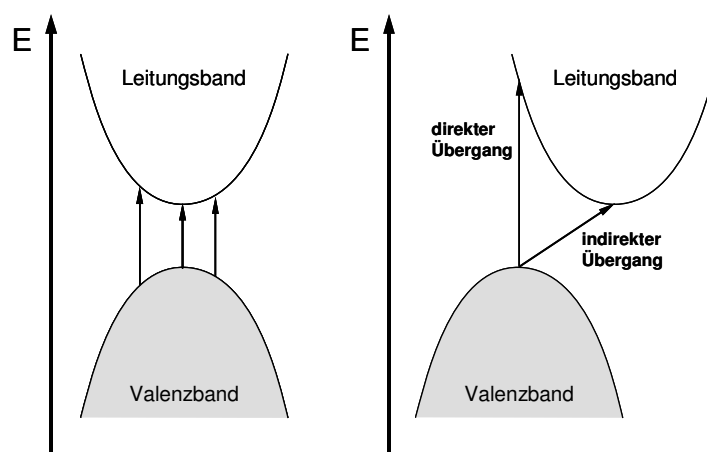


Abbildung 2.1: Darstellung eines direkten und eines indirekten Übergangs^[3]

Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern wird durch bewegliche positive Elektronenlöcher im Valenzband und negativ geladene Elektronen im Leitungsband ermöglicht. Bei Eigenhalbleitern (fremdstofffreie Halbleiter) wie Si, Ge und GaAs ist

die Konzentration der Elektronenlöcher und Elektronen gleich groß, aber noch sehr klein (10^9 - 10^{13} cm^{-3}), wobei sie mit steigender Temperatur exponentiell anwächst. Ebenso steigt die Konzentration mit abnehmender Bandlücke an. Um nun eine bestimmte Leitfähigkeit zu erzielen, muss man Halbleiter in Abhängigkeit von ihrer Bandlücke (siehe Tabelle 2.1) unterschiedlich stark erwärmen. Silizium muss demnach stärker erwärmt werden als z. B. Germanium, um eine ähnliche Leitfähigkeit zu erzielen.^[1]

Tabelle 2.1: Band Gap-Energien E_g [eV] ausgewählter Elemente und Verbindungshalbleiter^[1, 4]

Halbleiter	E_g [eV]
Si	1.09
Ge	0.60
GaN	3.34
GaP	2.24
GaAs	1.43
GaSb	0.67

Zudem haben III-V-Materialien gegenüber Si den Vorteil, dass durch Verwendung verschiedener Elemente der Gruppe 13 oder 15 die Größe der Bandlücke exakt eingestellt werden kann (siehe Abbildung 2.2). Dies wird als "*Bandgap engineering*" bezeichnet. Aufgrund der daraus resultierenden breiten E_g -Verteilungen von III-V-Halbleitern sind sie sowohl von besonderem Interesse für Anwendungen in der Mikro- und Optoelektronik als auch in der Photovoltaik.^[5]

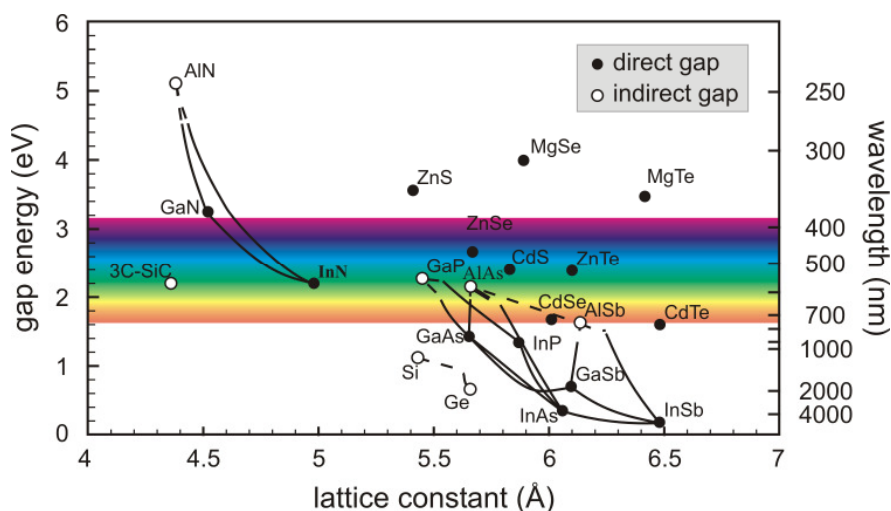


Abbildung 2.2: Auftragung der Band-Gap Energie gegen die Gitterkonstante von Halbleitern bei RT^[6]

Wie man leicht erkennen kann, zeichnen sich die Antimonide durch ihre vergleichsweise geringe Bandlücke aus. Zudem weisen diese Materialien die größten Elektronenmobilitäten aller III-V-Materialien auf.^[7]

2.2 Erzeugung von dünnen Filmen

Moderne Applikationen in der Opto- oder Mikroelektronik erfordern aufgrund des Trends zur Miniaturisierung, dass die verwendeten Materialien heutzutage nicht mehr als *bulk materials* sondern in nanostrukturierter Form vorliegen. Demzufolge ist die kontrollierte Synthese von Funktionsmaterialien wie null- (Quantum Dot), ein- (Nanowire) und zweidimensionalen (Film) nanostrukturierten Materialien von herausragender Bedeutung. Zur Darstellung von dünnen Materialfilmen wurden verschiedene Methoden etabliert, wobei zwischen chemischen und physikalischen Verfahren unterschieden wird. Die folgende Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahren.

Tabelle 2.2: Chemische und physikalische Abscheidungsverfahren^[7, 8]

<i>chemische Verfahren</i>		<i>physikalische Verfahren</i>	
(MO)CVD	(Metal Organic) Chemical Vapor Deposition	LPE	Liquid Phase Epitaxy
VPE	Vapor Phase Epitaxy	PVD	Physical Vapor Deposition
CBE	Chemical Beam Epitaxy	MBE	Molecular Beam Epitaxy

Beim LPE-Prozess wird der gewünschte Materialfilm aus der Schmelze eines Elements bzw. einer Legierung auf einem Substrat, welches eine niedrigere Temperatur als die Schmelze hat, abgeschieden. Die erhaltenen Filme sind jedoch häufig nicht einheitlich kristallin. Zur Abscheidung bestimmter Materialien thermolabiler Substanzen, z. B. Polycarbonate für Compact Disks, eignet sich auch das PVD-Verfahren. Dabei wird zunächst ein Feststoff, in der Regel das Element, in die Gasphase (thermisch oder durch sputtern) überführt und anschließend auf dem Substrat kondensiert. Das am häufigsten genutzte Verfahren in der Halbleitertechnologie ist das MBE-Verfahren. Hierbei werden die Elemente unabhängig voneinander im Ultrahochvakuum in so genannten Knudsen-Zellen verdampft. Die dabei entstehenden Molekularstrahlen treffen dann auf das Substrat. Dieses Verfahren erlaubt es, ultradünne Filme sehr hoher Reinheit herzustellen. Das CBE-Verfahren stellt eine Kombination aus dem MBE- und CVD-

Verfahren dar. Im Unterschied zum MBE-Verfahren befindet sich die Precursorquelle außerhalb der Reaktionskammer und im Gegensatz zum CVD-Verfahren sind Ultrahochvakuumbedingungen erforderlich. Mit dem CVD-Prozess vergleichbar ist der VPE-Prozess, allerdings mit dem Unterschied, dass ausschließlich gasförmige Precursoren verwendet werden.^[9, 10]

Beim CVD-Verfahren, welches in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von MANASEVIT entwickelt wurde, werden Vorläufermoleküle (Precursoren) mittels eines Trärgases zum Reaktionsort transportiert, wo sie an einem beheizten Substrat zersetzt werden.^[11] Als Startverbindungen eignen sich beispielsweise metallorganische Verbindungen wie Et_3Ga und AsH_3 . Während des Prozesses anfallende Spaltprodukte werden mit dem Gasstrom von der Substratoberfläche abtransportiert. Die erste dokumentierte MOCVD-Reaktion nach dem von MANASEVIT entwickelten Verfahren war die Reaktion von GaMe_3 mit AsH_3 , die zur Herstellung von GaAs-Schichten diente (siehe Abbildung 2.3).^[11]

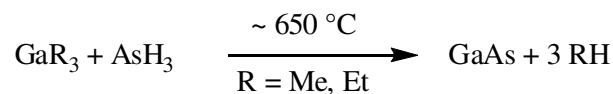


Abbildung 2.3: Erste CVD-Reaktion zur Herstellung von GaAs

Tabelle 2.3 zeigt den Vergleich zwischen dem klassischen CVD-Verfahren und dem MOCVD-Verfahren. Bei Verwendung von metallorganischen Verbindungen wird der Prozess als MOCVD-Prozess bezeichnet.

Tabelle 2.3: Vergleich des CVD- und des MOCVD-Verfahrens

	<i>klassische CVD</i>	<i>MOCVD</i>
<i>Precursoren</i>	binäre Elementhalogenide und -hydride; eingeschränkte stoffliche Variationsmöglichkeiten	metallorganische Verbindungen; große strukturelle und stoffliche Vielfalt
<i>Precursoreigenschaften</i>	kinetisch stabile Precursoren	kinetisch labile Precursoren
<i>Prozesstemperaturen und deren Auswirkung</i>	> 800 °C beschränkt auf thermodynamisch stabile Phasen	25 bis 600 °C Abscheidung metastabiler Materialien/Materialphasen möglich

Der CVD-Prozess besteht aus mehreren Teilschritten (vgl. Abbildung 2.4). Zunächst muss der Precursor zersetzungsfrei in die Gasphase überführt werden. Durch Diffusion durch die so genannte *Boundary Layer*, der Grenzschicht oberhalb des Substrates, gelangt der Precursor zur Substratoberfläche. Am Substrat finden verschiedene Oberflächenprozesse statt. Zuerst muss ein Precursor-Molekül an der Oberfläche adsorbiert werden, wobei es sich durch Diffusion auf der Oberfläche bewegen kann. Anschließend kommt es zu Zerfallsreaktionen, wobei die Liganden entweder durch homolytischen oder heterolytischen Bindungsbruch abgespalten werden (s. u.). Die Spaltprodukte desorbieren und werden aus dem System wieder abtransportiert. Während des gesamten Prozesses kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Hierzu zählt z. B. die Precursordesorption, die es so gering wie möglich zu halten gilt. Des Weiteren sollen chemische Reaktionen der Precursoren in der Gasphase, so genannte Pre-reactions (Zerfallsreaktionen, Rekombinationsreaktionen), die zur Bildung neuer Verbindungen mit neuen physikalisch-chemischen Eigenschaften führen, vermieden werden.^[10]

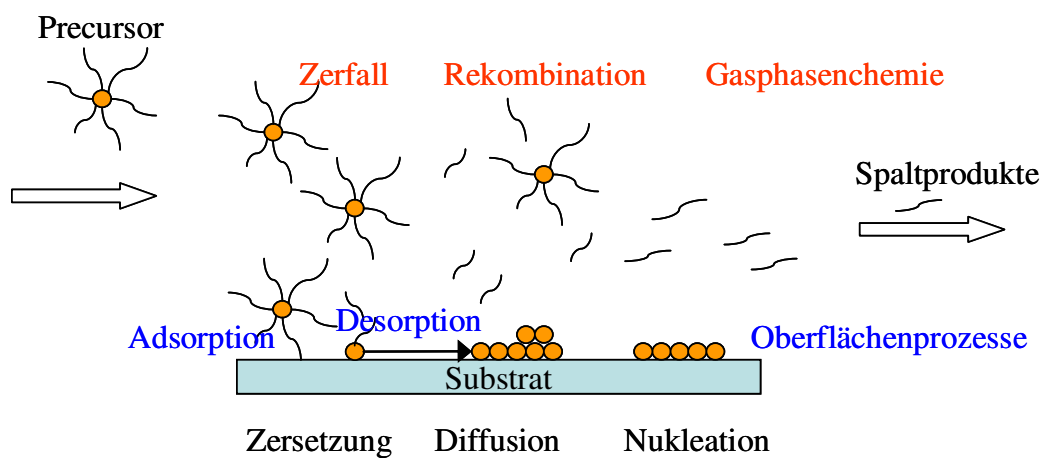


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des CVD-Prozesses^[10]

Zu den Zersetzungsreaktionen zählen hauptsächlich die β -H-Eliminierungsreaktion und die homolytische Bindungsspaltungsreaktion (siehe Abbildung 2.5). Bei der β -H-Eliminierung wird nach Adsorption des Precursors an der Oberfläche, das β -H-Atom eliminiert und im folgenden Schritt werden das gebildete Alken und H_2 desorbiert. Bei zu hohen Temperaturen kann es auch zu einer β -CH₃-Eliminierung kommen, mit der Folge, dass (unerwünschter) Kohlenstoff in den Film eingebaut werden kann. Bei einem dissoziativen Zerfall des Precursors kann es aufgrund der Bildung von reaktiven Radikalen ebenfalls zu einem unerwünschten Kohlenstoffeinbau kommen.^[9] Durch den

Einsatz von Reaktivgasen wie z. B. Wasserstoff kann die Qualität der resultierenden Materialien deutlich verbessert werden.^[9, 10, 12]

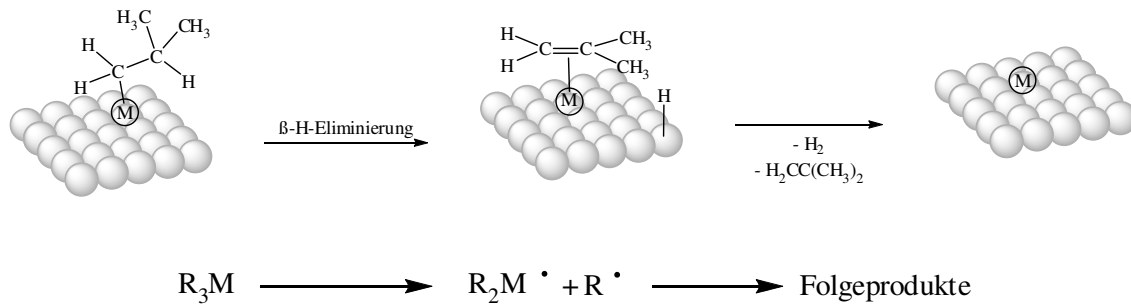


Abbildung 2.5: Mögliche Zersetzungsreaktionen – heterolytischer und homolytischer M-C-Bindungsbruch

Der Haupteinflussfaktor für das Filmwachstum ist die Substrattemperatur. Je nachdem, in welchem Temperaturbereich die Reaktion durchgeführt wird, unterteilt man den Wachstumsprozess in drei Regionen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wachstumsgeschwindigkeit kinetisch-kontrolliert, das heißt, die Filmwachstumsgeschwindigkeit hängt ausschließlich von der Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion an der Substratoberfläche ab. In diesem Bereich gilt für die Wachstumsrate die Arrhenius-Gleichung (1). Je mehr Energie dem Precursor zugeführt wird, umso größer ist die Zerfallswahrscheinlichkeit und umso höher ist die Filmwachstumsgeschwindigkeit.

$$\text{Wachstumsrate} = A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (1)$$

wobei A: Vorfaktor, R: universelle Gaskonstante, T: Temperatur,
 E_A : Aktivierungsenergie

Im mittleren Temperaturbereich ist die Wachstumsrate abhängig von der Diffusion (Massentransport). In diesem Bereich werden nahezu alle Moleküle, die das Substrat erreichen, zersetzt. Die Wachstumsrate wird durch die Zahl der Precursormoleküle, die durch die *Boundary Layer* zum Substrat gelangen, limitiert. Bei sehr hohen Substrattemperaturen ist die Geschwindigkeit des Filmwachstums gasphasenkontrolliert, das heißt, die Wachstumsrate nimmt aufgrund verstärkter Gasphasenreaktionen (Pre-reactions) sowie der erhöhten Tendenz zur Desorption der Precursormoleküle bzw. des Filmmaterials ab. Somit ist dieser Bereich für CVD-Reaktionen ungeeignet und sollte vermieden werden (Abbildung 2.6).^[9]

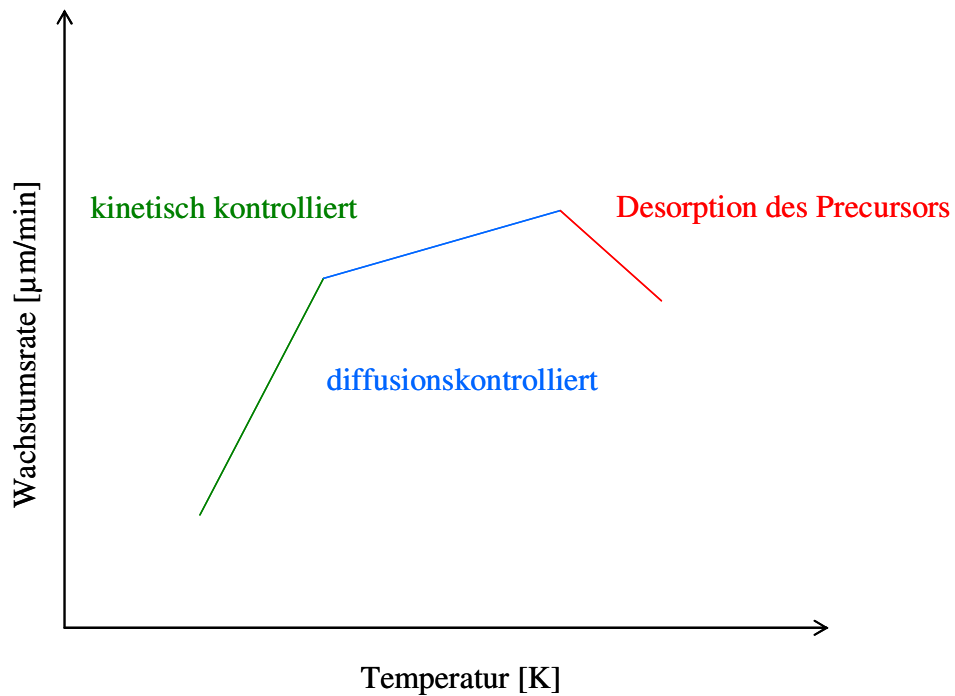


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Filmwachstumsrate von der Substrattemperatur^[9]

CVD-Reaktionen werden in speziell konzipierten Reaktoren durchgeführt, wobei zwischen Hot-Wall- und Cold-Wall-Reaktoren unterschieden wird (Abbildung 2.7).^[9]

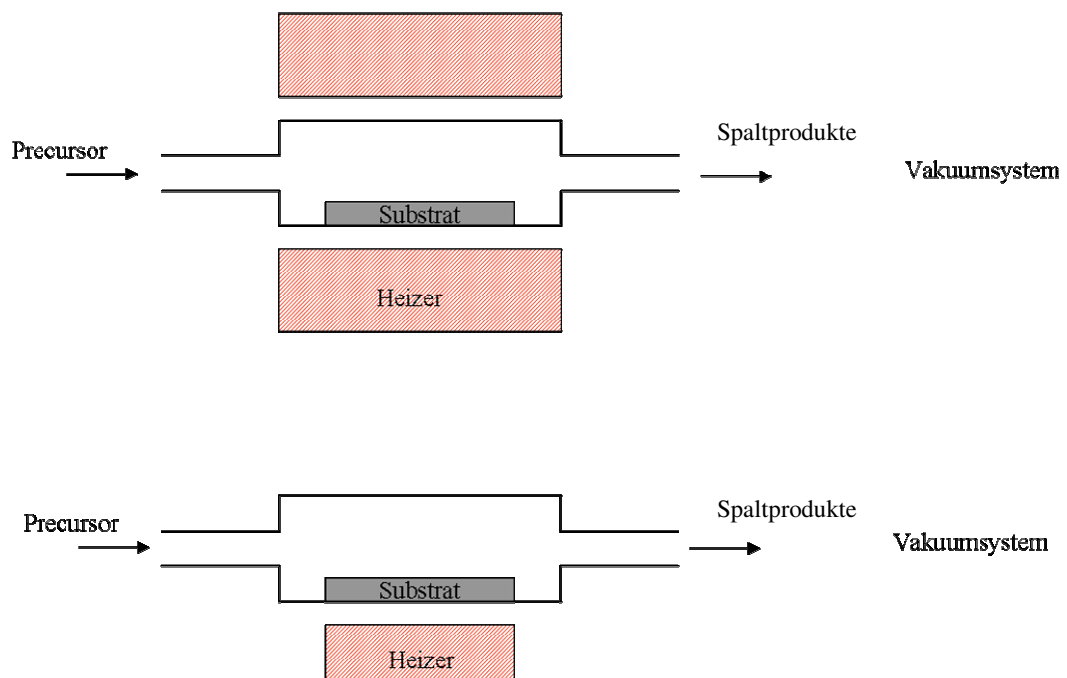


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines a) Hot-Wall- und b) Cold-Wall-Reaktors^[9]

Beide Reaktoren bieten Vorteile, weisen aber auch einige Nachteile auf. Der Hot-Wall-Reaktor ist einfach zu handhaben und die Substrattemperatur kann sehr einfach konstant

gehalten werden. Allerdings kommt es nicht nur auf dem Substrat zu Zersetzungsreaktionen sondern auch an den (beheizten) Reaktorwänden sowie in der Gasphase. Beim Cold-Wall-Reaktor hingegen kommt es zu keinen Reaktionen an der Reaktorwand und auch die Gasphasenreaktionen sind minimiert, da nur das Substrat erhitzt wird. Ein weiterer Vorteil des Cold-Wall-Reaktors ist, dass höhere Wachstumsraten durch einen geringeren Verlust des Precursors erzielt werden können. Als ein Nachteil muss aber auch festgehalten werden, dass der große Temperaturgradient in der Nähe des Substrates zu einer Konvektion führen kann und somit uneinheitliche Filme entstehen können.^[9]

Damit die genannten Verfahren technische Anwendung finden, ist es entscheidend, dass Filme mit hoher Reinheit, konstanter Zusammensetzung und einheitlicher Dichte entstehen. Zur Darstellung von Filmen sind zwei Strategien bekannt, zum einen der *Single-Source-Ansatz* und zum anderen der klassische *Dual-Source-Ansatz*.

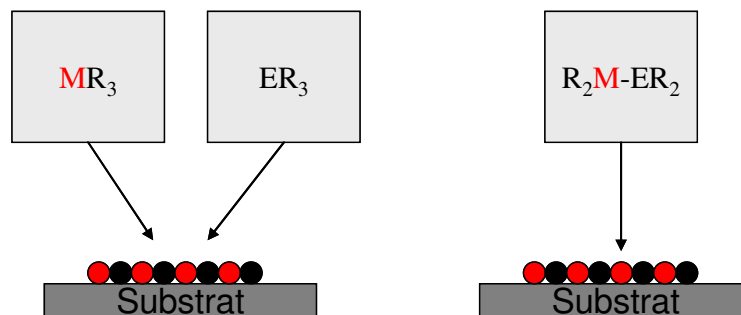


Abbildung 2.8: *Dual-Source-Ansatz* (links) und *Single-Source-Ansatz* (rechts)

Beim klassischen *Dual-Source-Ansatz* werden zwei Precursorquellen genutzt, die jeweils eine Komponente enthalten. Im Falle der III-V-Materialien handelt es sich meistens um Trialkylverbindungen der 13. Gruppe MR_3 und Elementhydride der 15. Gruppe EH_3 ($M = \text{Al, Ga, In}$; $E = \text{N, P, As, Sb}$). Für die GaAs-Darstellung^[12] werden als Precursoren GaMe_3 und AsH_3 verwendet (vgl. Abbildung 2.3). Dieser Ansatz ist mittlerweile bei den Abscheidungen von Gruppe III-Nitriden, -Phosphiden und -Arseniden etabliert, während die entsprechenden Antimonide nur schwer zugänglich sind.^[13] Ein großes Problem bei der Synthese von Gruppe III-Antimoniden ist, dass es kaum verwendbare Sb-Precursoren gibt.^[14] SbH_3 wäre ein idealer Precursor für Sb-haltige Filme, da dieser keine Kohlenstoffquelle enthält, die den resultierenden Film verunreinigen könnte. Allerdings ist SbH_3 thermisch überaus instabil.^[15] Der niedrige Dampfdruck von elementarem Antimon erfordert zudem eine genaue Kontrolle des Precursorverhältnisses bei antimonhaltigen Filmen, da sonst ein Überschuss von

elementarem Antimon abgeschieden wird.^[16, 17] Bei der Verwendung von NH_3 , PH_3 bzw. AsH_3 in großem Überschuss (bis 1000fach) wird hingegen nur atomarer Wasserstoff sowie (gasförmiges) N_2 , P_4 oder As_4 generiert, wobei die H-Atome den Kohlenstoff-Gehalt im Film deutlich reduzieren.^[12] Zudem limitieren die niedrigen Schmelzpunkte der resultierenden Gruppe III-Antimonide die Verwendung von den thermisch sehr stabilen organischen Precursoren SbR_3 , da diese für eine vollständige Zersetzung hohe Substrattemperaturen erfordern.^[18, 19] Dies führt gerade bei den häufig verwendeten Precursoren Me_3Sb und Et_3Sb zu Problemen bei der Herstellung von InSb-Filmen. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes ($525\text{ }^\circ\text{C}$) kommt es zum Einbau von Kohlenstoff und zu einem Überschuss an Sb.^[14, 20] Die bislang besten Precursoren sind $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$, $^i\text{Pr}_2\text{SbH}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Sb}$, da die Sb-X-Bindung ($\text{X} = \text{C}, \text{H}, \text{N}$) relativ schwach ist.^[16, 20-22] Allerdings ist ihr geringer Dampfdruck problematisch.^[21] Diese Probleme führten zu einer intensiven Forschung nach neuen Precursoren, den so genannten *Single-Source-Precursoren*.^[13, 23]

Beim *Single-Source-Ansatz* werden molekulare Verbindungen verwendet, die das gewünschte Material bereits auf molekularer Ebene vorgeformt enthalten. So wurden beispielsweise GaAs-Filme unter Verwendung von *Single-Source-Precursoren* wie $[\text{tBu}_2\text{AsGaEt}_2]_2$ erhalten (siehe Abbildung 2.9).^[9, 23]

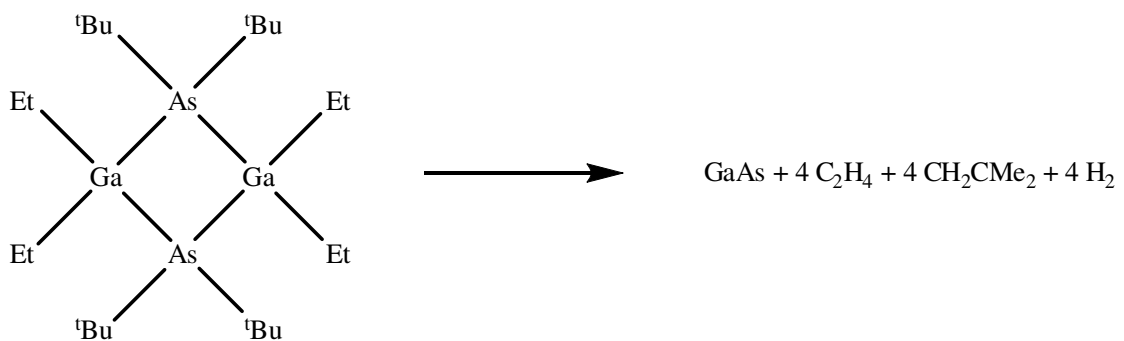


Abbildung 2.9: Darstellung von GaAs ausgehend von einem *Single-Source-Precursor*^[9]

In *Single-Source-Precursoren* sollten nach Möglichkeit die filmbildenden Komponenten untereinander eine stärkere Bindung aufweisen als zu den organischen Resten, so dass diese durch die geringere Bindungsenergie leichter abgespalten werden können. Die folgende Abbildung 2.10 zeigt potentielle III-V-*Single-Source-Precursoren* für CVD-Reaktionen.^[24]

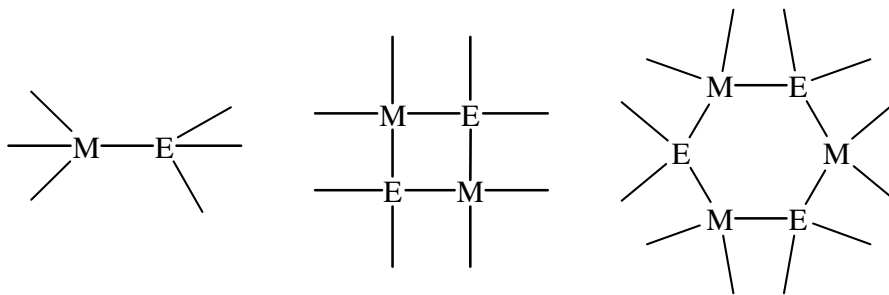


Abbildung 2.10: Potentielle III-V-Single-Source-Precursoren^[24]

Single-Source-Precursoren weisen gegenüber den EH_3 -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) einige Vorteile auf,^[12] insbesondere die geringere Toxizität und Reaktivität. Zudem konnten aufgrund der geringeren Zersetzungstemperaturen in der Vergangenheit auch metastabile anorganische Materialien, wie kubisches GaS ^[25-27] und kubisches GaN ^[28, 29] erstmals synthetisiert werden. Im Falle der Abscheidung des kubischen GaS wurde gezeigt, dass die Struktur des Precursors die Strukturen des resultierenden Materials bzw. der Materialphase möglicherweise beeinflussen kann. Über den Mechanismus zum Wachstum von GaS aus $[(^t\text{BuGaS})_4]$ ist noch wenig bekannt, aber es wird vermutet, dass es sich vorwiegend um einen "*step-by-step-Abbau*" von ^tBu -Gruppen handelt.^[30] Des Weiteren ist die Handhabung der *Single-Source-Precursoren* aufgrund der geringeren Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit einfacher. Problematisch ist aber der oftmals geringere Dampfdruck, so dass hohe Verdampfungstemperaturen und Vakuumbedingungen erforderlich sind. Aus diesem Grund werden *Single-Source-Precursoren* bislang noch nicht großtechnisch verwendet.

3 Ziel der Arbeit

Unter Verwendung des *Single-Source-Precursors* [$^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2$]₂ **2** sollten GaSb-Filme erzeugt und die Aufdampfbedingungen soweit optimiert werden, dass möglichst homogene Filme mit einer hohen Belegungsdichte erhalten werden.

Hierzu sollte ein neuer Cold-Wall-MOCVD-Reaktor entwickelt und konstruiert werden, der gegenüber dem bereits vorhandenen Reaktor einige Vorteile aufweisen sollte. Insbesondere sollte der Transport und die Handhabung des Precursors in der Glovebox vereinfacht werden und es sollte ermöglicht werden, dass der Precursor erst bei Reaktionsstart in den Reaktor gebracht wird bzw. kontrolliert wieder aus dem Reaktor entfernt werden kann, ohne dass hierzu der Reaktor geöffnet werden muss.

4 Theoretischer Teil

4.1 Distibane

4.1.1 Historie

Die erste Verbindung mit einer zentralen E-E-Bindung (E = Element der 15. Gruppe) wurde von CADET 1757 entdeckt und als „Fuming Liquide“ bezeichnet. 1840 konnte BUNSEN zwei Hauptbestandteile, nämlich Kakodyl Me_4As_2 und Kakodyloxid $[\text{Me}_2\text{As}]_2\text{O}$, nachweisen.^[31] Seit dieser Zeit wurden viele weitere Verbindungen der 15. Gruppe mit E-E-Bindung synthetisiert, vorzugsweise Hydrazinderivate aber auch Diphosphane P_2R_4 und Diarsane As_2R_4 . Demgegenüber konnten vergleichsweise wenige stabile Distibane Sb_2R_4 und Dibismutane Bi_2R_4 synthetisiert werden, was letztendlich auf die geringere Stabilität der E-E-Bindungen und ihre leichte Disproportionierung in das Element E und R_3E zurückzuführen ist.^[24] Erst 1931 berichteten BLICKE *et al.* über die Synthese von Tetraphenyldistiban durch Reduktion von Diphenyliodostiban mit Natriumphosphit.^[32] In den frühen 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts berichtete PANETH, dass Methylradikale mit einem erhitzten Antimonspiegel zum Tetramethyldistiban reagieren. Erst mit der Etablierung moderner Schutzgas- und Vakuumtechniken wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt, so dass heute eine Vielzahl von Distibanen bekannt ist.^[33]

4.1.2 Synthesen

Die von BLICKE und PANETH entwickelten Syntheserouten sind nur noch von historischer Bedeutung. Heute werden Distibane durch Kupplungsreaktionen des korrespondierenden Stibids synthetisiert (vgl. Abbildung 4.1).

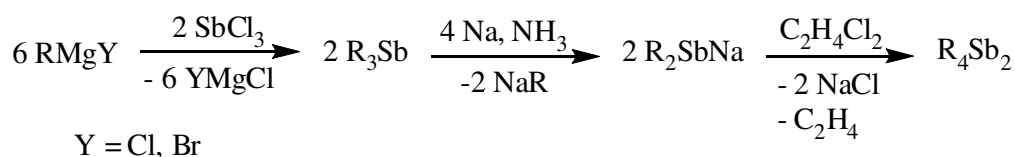


Abbildung 4.1: Allgemeine Syntheseroute für Distibane^[34]

Eine durch Grignard-Reaktion erzeugte Alkylmagnesiumverbindung reagiert mit Antimontrichlorid zum Trialkylstiban, welches dann mit Natrium in flüssigem Ammoniak gespalten wird. Durch anschließende Zersetzung des Natriumstibids mit 1,2-Dichlorethan wird das Distiban Sb_2R_4 erhalten. Alternative Syntheserouten sollen am

Beispiel des Tetramethyldistibans aufgezeigt werden. Für beide Varianten muss zunächst das Antimontrichlorid mit Methylmagnesiumiodid in Ether zum Trimethylstiban-Etherat umgesetzt werden, welches dann mit Brom zum Dibromstiboran oxidiert wird. Bei der Folgereaktion zum gewünschten Sb_2Me_4 stehen zwei Wege offen.

Variante A:

Me_3SbBr_2 wird mit Zink reduziert, wobei ZnBr_2 und Me_3Sb erhalten werden.^[34] Anschließend wird das Me_3Sb mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Stibid umgesetzt, welches dann mit 1,2-Dichlorethan zum Distiban zersetzt wird.

Variante B:

Durch Pyrolyse wird unter Bildung von Me_2SbBr ein Molekül Methylbromid abgespalten. In einer Wurtz-Kupplung wird anschließend das Me_2SbBr mit Magnesiumspänen in THF zum Distiban reduziert.^[35]

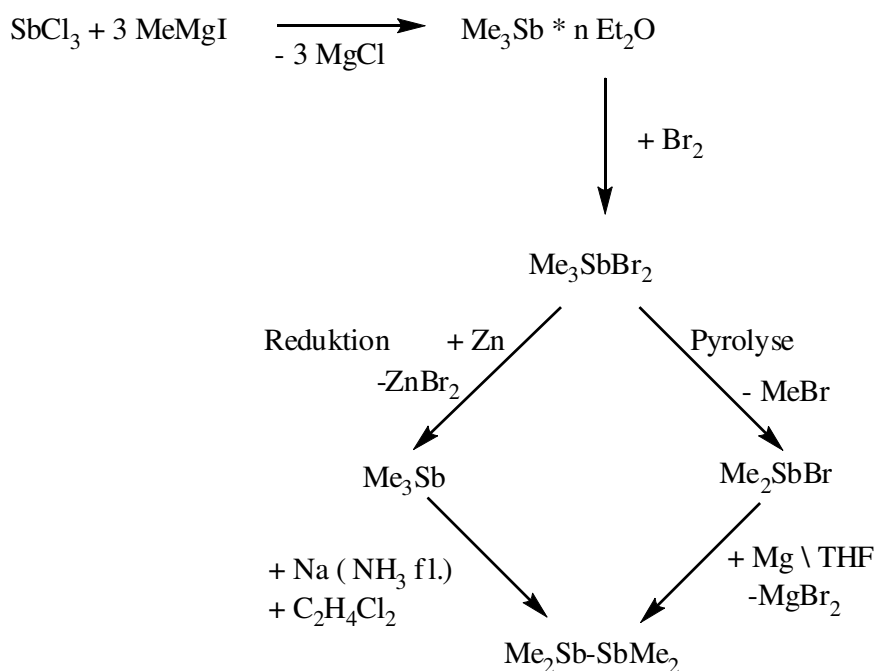


Abbildung 4.2: Mögliche Syntheserouten für Tetramethyldistiban

4.2 Synthese von Gruppe 13/15-Heterozyklen

Als typische *Single-Source-Precursoren* werden Lewis Säure-Base-Addukte und Heterozyklen des Typs $[R_2MSbR'_2]_x$ verwendet. Diese Verbindungen weisen im Vergleich zu reinen Metalltrialkylen eine geringere Metall-C-Bindungsenergie auf und erlauben so niedrigere Abscheidungstemperaturen. Zur Synthese von Heterozyklen der Gruppe 13/15 wurden folgende Standardreaktionen etabliert:

1. Alkaneliminierung/ Wasserstoffeliminierung^[23, 36]

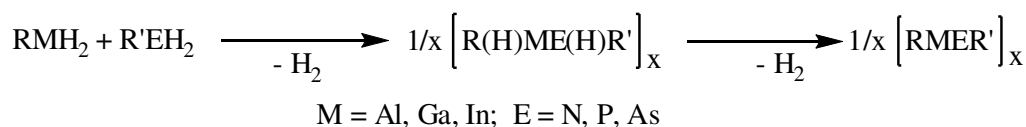
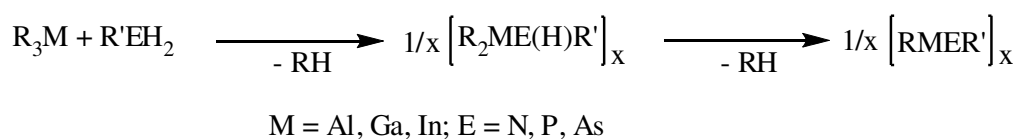


Abbildung 4.3: Alkaneliminierung und Wasserstoffeliminierung^[23, 36]

Bei der Umsetzung von Trialkylen MR_3 oder Hydriden R_xMH_{3-x} ($M = Al, Ga, In$) mit $R'EH_2$ oder auch R'_2EH -Verbindungen ($E = N, P$) kommt es unter Abspaltung von RH bzw. H_2 zur Bildung der gewünschten Heterozyklen bzw. Clusterverbindungen (siehe Abbildung 4.3). Die Darstellung von Heterozyklen mit den Elementen Antimon und Bismut mittels Alkaneliminierungsreaktion ist dagegen nicht möglich. Dies liegt in den geringeren Elektronegativitäten von Sb und Bi (N: 3.1, P: 2.1, Sb: 1.8, Bi: 1.7) und den damit verbundenen hydridischen Charakter der E-H-Gruppe begründet, während eine N-H- bzw. P-H-Gruppe einen deutlich aziden Charakter aufweist.^[23, 36]

2. Salzeliminierung^[23, 37]

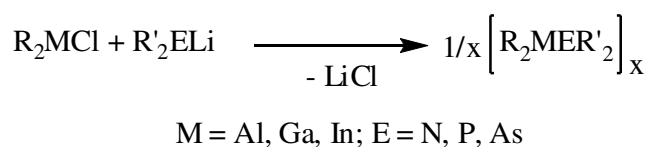


Abbildung 4.4: Salzeliminierung^[23, 37]

Die Reaktion eines Halogenids der Gruppe 13 mit einem Li- oder Na-Salz eines Gruppe 15-Organyls wird als Salzeliminierungsreaktion bezeichnet (siehe Abbildung 4.4). Verwendung findet diese Reaktion zur Darstellung von M-N-, M-P-, und M-As-

Heterozyklen. Bei dem Versuch der Darstellung von Antimon- und Bismut-Verbindungen mittels Salzeliminierungsreaktion wird in der Regel elementares Sb und Bi erhalten. Als einzige Verbindungen wurden bislang $[\text{Me}_2\text{MSb}^t\text{Bu}_2]_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) in sehr geringen Ausbeuten synthetisiert.^[38]

Als Nachteil der genannten Standardreaktionen ist festzuhalten, dass nur N-, P- und As-Verbindungen dargestellt werden können. Die Synthese entsprechender Stiban- und Bismut-Verbindungen erforderte die Entwicklung alternativer Syntheserouten, die im Folgenden vorgestellt werden.

3. Dehalosilylierung^[39]

Die Dehalosilylierungsreaktion wurde von WELLS *et al.*^[40] im Jahr 1986 erstmalig zur Synthese von Arsen-Gallium-Verbindungen entwickelt. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Abspaltung von Chlortrimethylsilan, dies ist ein großer Vorteil dieser Reaktionen gegenüber den Salzeliminierungsreaktionen, da das Chlortrimethylsilan im Vakuum entfernt werden kann.^[24] Durch die Dehalosilylierungsreaktion konnten zahlreiche Ga-Sb- und In-Sb-Heterozyklen dargestellt werden.^[24] Entsprechende Al-Sb-Verbindungen konnten dagegen nicht synthetisiert werden. Zwar berichteten SCHULZ *et al.* über die Reaktion von Me_2AlCl mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ zum $[\text{Me}(\text{Cl})\text{AlSb}(\text{Tms})_2]_3$, doch diese Reaktion verläuft nicht unter Dehalosilylierung. Des Weiteren können mit diesem Reaktionstyp auch keine M-Bi-Heterozyklen hergestellt werden.^[39]

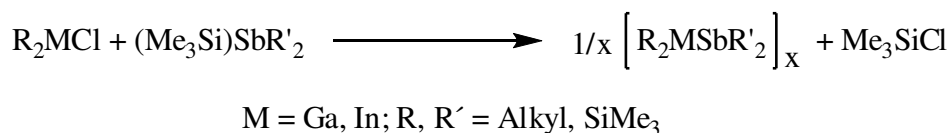


Abbildung 4.5: Dehalosilylierung^[39]

4. Dehydrosilylierung^[41]

1961 führten NÖTH *et al.*^[42] die Dehydrosilylierungsreaktion zur Synthese von B-P-Verbindungen ein, wobei die Triebkraft der Reaktion die Abspaltung von gasförmigen Trimethylsilan (Me_3SiH) ist. Mit diesem Reaktionstyp gelangen SCHULZ *et al.* ebenfalls die Synthese von M-Sb- und M-Bi-Heterozyklen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).^[41]

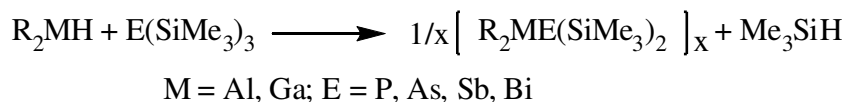


Abbildung 4.6: Dehydrosilylierung^[41]

Die Dehydrosilylierungsreaktion kann lösungsmittelfrei durchgeführt werden, wobei die Reaktion nahezu quantitativ verläuft und das Produkt bereits nach einmaligem Umkristallisieren in hoher Reinheit erhalten wird.^[24] FRITZ *et al.* konnten zudem zeigen, dass die Dehydrosilylierung gegenüber der Dehalosilylierung begünstigt ist.^[43]

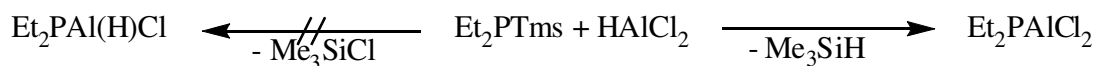


Abbildung 4.7: Dehydrosilylierungsreaktion versus Dehalosilylierungsreaktion^[43]

5. Distibanspaltung^[24]

Die Distibanspaltungsreaktion wurde von SCHULZ *et al.* zur Darstellung von M-Sb-Heterozyklen (M = Ga, In) etabliert.^[24, 44] Distibane Sb_2R_4 reagieren hier mit Trialkylgallanen und -indanen unter kinetisch-kontrollierten Reaktionsbedingungen ($T = -30 - +25\text{ }^\circ\text{C}$) unter Spaltung der Sb-Sb-Bindung zu vier- und sechsgliedrigen Heterozyklen.

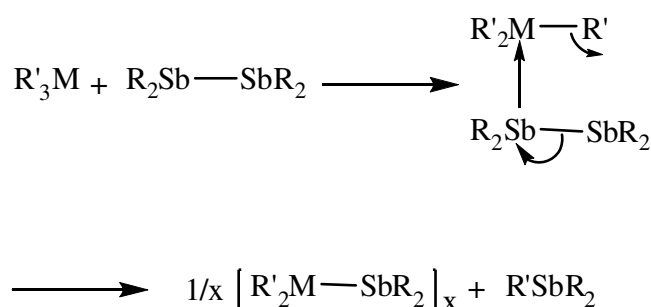


Abbildung 4.8: Mechanismus der Distibanspaltungsreaktion^[44]

Mittels Langzeit-NMR-Studien wurde der Mechanismus der Distibanspaltungsreaktion aufgeklärt.^[24] Im ersten Schritt findet die Adduktbildung durch einen elektrophilen Angriff vom MR_3 auf ein Antimonatom statt. Unter Spaltung der M-C- und der Sb-Sb-Bindung kommt es dann zur Knüpfung der M-Sb- σ -Bindung und Bildung der monomeren Verbindungen $\text{R}'_2\text{M}-\text{SbR}_2$. Diese reagieren unter Ausbildung von „Kopf-Schwanz“-Addukten zu vier- oder sechsgliedrigen Heterozyklen. Die Synthese der Heterozyklen geht mit der Bildung eines gemischtsubstituierten Stibans $\text{Sb}(\text{R}_2)\text{R}'$ einher, welches als Addukt $\text{R}'_3\text{M}-\text{SbR}_2\text{R}'$ isoliert werden konnte. (siehe Abbildung 4.9).^[45] Mittels der Distibanspaltungsreaktion konnten erstmalig vollständig alkylsubstituierte Heterozyklen dargestellt werden. Als Vorteil dieser Reaktion ist die große Auswahl an Liganden aufgrund der Vielzahl an möglichen Edukten zu nennen.

Die Distibanspaltungsreaktion erlaubt die Synthese von Ga-Sb- und In-Sb-Heterozyklen $[R'_2MSbR_2]_x$ ^[44, 46, 47], während Al-Sb-Heterozyklen aus bislang ungeklärten Gründen noch nicht dargestellt werden konnten. Der organische Substituent der Gruppe 13-Trialkyls spielt eine Schlüsselrolle in der Spaltungsreaktion, denn mit zunehmender Verzweigung des organischen Restes nimmt die M-C-Bindungsenergie ab und die Tendenz zur Bildung des gewünschten Heterozyklus zu. ^[44]

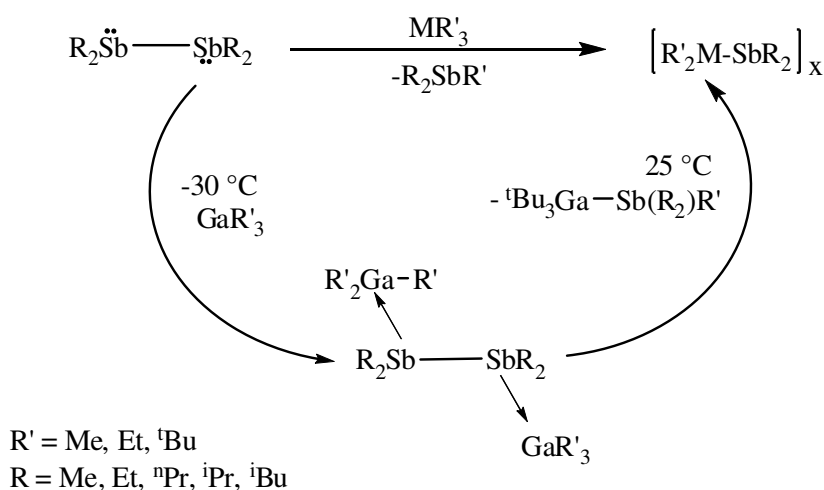


Abbildung 4.9: Erweiterter Mechanismus der Distibanspaltungsreaktion

SCHULZ *et al.* haben Faktoren, die zur Ausbildung von vier- bzw. sechsgliedrigen Ringen des Typs $[Me_2ME(SiMe_3)_2]_x$ ($M = Al, Ga, In$; $E = N, P, As, Sb, Bi$) führen, untersucht. ^[24, 48] Die Ringgröße wird durch zwei Faktoren maßgeblich beeinflusst: Ringspannung und Entropie. Die Ringspannung begünstigt die Bildung von sechsgliedrigen Ringen, während der Entropie-Effekt die Bildung viergliedriger Ringe begünstigt. Die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten an M und E können den Aggregationsgrad steuern. In viergliedrigen Ringen haben die Substituenten aufgrund der idealen 90° -Anordnung deutlich mehr Raum als in sechsgliedrigen Ringen, in denen die Zentralatome einen endozyklischen Winkel von 109.5° (Sesselkonformation) bzw. 120° (idealer, planarer Ring) einnehmen. In der Sesselkonformation spielen zusätzlich noch die 1,3-Wechselwirkungen der axialen Substituenten eine Rolle. Kleine Zentralatome mit großen Liganden begünstigen daher die Bildung von viergliedrigen Ringen, wohingegen sechsgliedrige Ringe nur mit großen Zentralatomen und kleinen Liganden möglich sind, da die sterischen Wechselwirkungen von geringerer Bedeutung sind. Bei Substituenten mit unterschiedlichem sterischen Anspruch ist das Zentralatom mit dem weniger anspruchsvollen Substituenten ringgrößendirektierend. ^[48]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mittels Distibanspaltungsreaktionen verschiedene Stibinogallane $[R'_2GaSbR_2]_x$ ($R' = Me, Et, {}^tBu$; $R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr, {}^iBu$) synthetisiert werden. In Abbildung 4.10 sind die Strukturen der erhaltenen Heterozyklen $[Et_2SbGa{}^tBu_2]_2$, $[Me_2SbGa{}^tBu_2]_3$ und $[{}^nPr_2SbGa{}^tBu_2]_2$ dargestellt. Diese bestätigen die vorliegenden Befunde, dass mit großen Liganden viergliedrige Ringe gebildet werden und demnach der Entropie-Effekt den größeren Einfluss hat, während bei kleinen Substituenten der Effekt der Ringspannung überwiegt und es zur Ausbildung von sechsgliedrigen Ringen kommt.

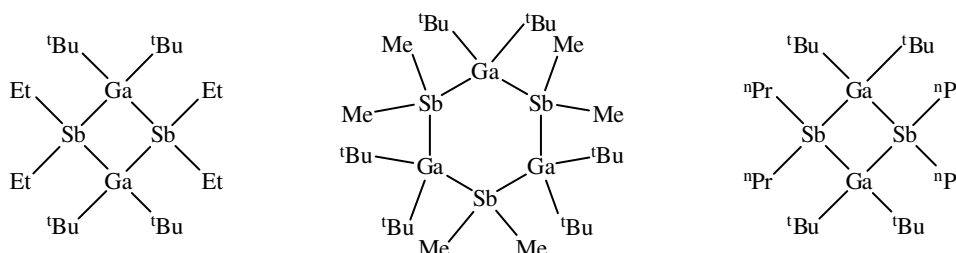


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Bildung von vier- bzw. sechsgliedrigen Heterozyklen

Der vorgestellte Reaktionsmechanismus wurde mit der Isolierung des gemischtsubstituierten Addukts $[{}^tBu_3Ga-Sb(Et_2){}^tBu]$ **1** bewiesen. **1** wurde durch fraktionierte Kristallisation aus der Reaktionslösung von Sb_2Et_4 mit tBu_3Ga in *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle isoliert und spektroskopisch (1H -NMR) sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei identifiziert.

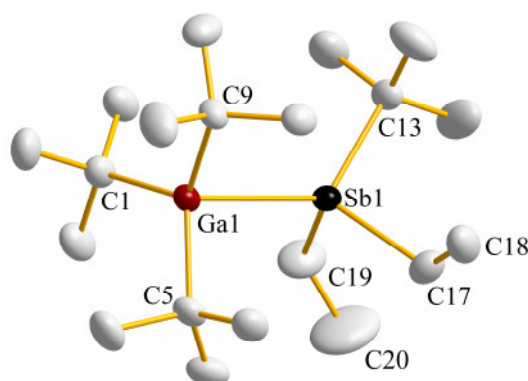


Abbildung 4.11: Darstellung der Molekülstruktur von **1** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

1 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die Ga- und Sb-Atome weisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf und die organischen Substituenten nehmen eine gestaffelte Konformation ein. Diese Anordnung ist analog zu den bislang

beobachteten Addukten des Typs ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-SbR}_3$.^[49] Die mittleren Ga-C-Bindungslängen (2.037 Å), Sb-C-Bindungslängen (2.169 Å), C-Ga-C-Bindungswinkel (116.4°) und C-Sb-C-Bindungswinkel (99.1°) liegen innerhalb der typischen Größenbereiche. Durch den deutlich größeren sterischen Anspruch des ${}^t\text{Bu}$ -Substituenten am Sb-Atom ist der Ga-Sb-C13-Bindungswinkel (126.75(8)°) signifikant größer als die Ga-Sb-C-Bindungswinkel der Ethyl-Substituenten (Ga-Sb-C17: 117.5(2) und Ga-Sb-C19: 110.4(2)°). Des Weiteren ist die Summe der C-Sb-C-Bindungswinkel in **1** (297.3(1)°) deutlich größer als im analogen ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-SbEt}_3$ Addukt (292.8°).^[49] Der Einfluss von sperrigen organischen Substituenten auf den Ga-Sb-Abstand wird deutlich, wenn man die Ga-Sb-Bindungslänge von **1** (2.943(5) Å) mit den Ga-Sb-Bindungslängen bekannter Verbindungen vergleicht (${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-SbMe}_3$: 2.8435(3); ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-SbEt}_3$: 2.848(5); ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-Sb}^i\text{Pr}_3$: 2.962(2) Å)^[49]. Die Sb-Ga-Bindungslänge von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga-Sb}^i\text{Pr}_3$ (2.962(2) Å) ist deutlich größer, da der sterische Anspruch von drei ${}^i\text{Pr}$ -Gruppen signifikant größer als der von einer ${}^t\text{Bu}$ und zwei Et-Gruppen ist. In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Strukturparameter von **1** zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **1**

<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungswinkel [°]</i>	
Sb1-C17	2.152(3)	C17-Sb1-C19	98.05(2)
Sb1-C19	2.158(4)	C17-Sb1-C13	100.69(1)
Sb1-Ga1	2.924(5)	C19-Sb1-C13	98.53(2)
Ga1-C9	2.034(3)	C17-Sb1-C13	117.47(1)
Ga1-C1	2.039(3)	C19-Sb1-Ga1	110.36(1)
Ga1-C5	2.039(3)	C13-Sb1-Ga1	126.75(8)
		C9-Ga1-C1	117.05(1)
		C9-Ga1-C5	116.5(1)
		C1-Ga1-C5	115.65(1)

4.3 CVD-Anlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue CVD-Anlage (2) konstruiert, die im Vergleich zur schon im Arbeitskreis vorhandenen Anlage (1) einige Vorteile bezüglich der Handhabung aufweisen sollte (siehe Abbildung 4.12). In der neuen CVD-Anlage (2) sollte der Precursor erst beim Start der Abscheidung in die Reaktionskammer gebracht werden und zudem der Einsatz flüssiger Precursoren ermöglicht werden.

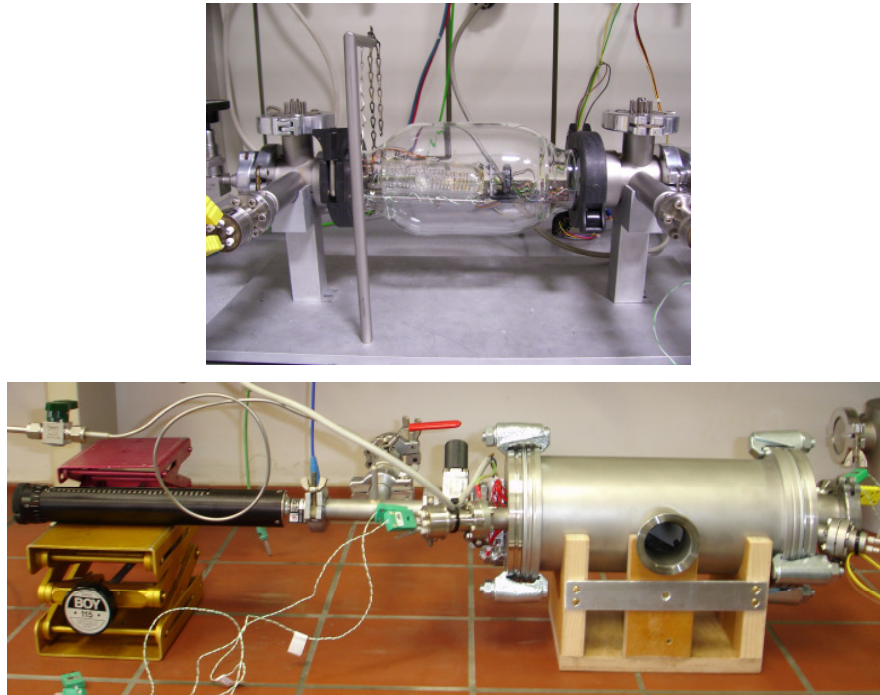


Abbildung 4.12: Cold-Wall-MOCVD-Reaktoren (1, oben) und (2, unten)

Die entwickelte Anlage (2) besteht aus einer Precursorkammer, in die das Schiffchen für den Precursor mittels einer Schubstange eingeführt werden kann. In dem Reaktor befinden sich sowohl der Verdampfer als auch der Substratheizer. Eine Kühlfalle und eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer) komplettieren die Anlage (vgl. Abbildung 4.13).

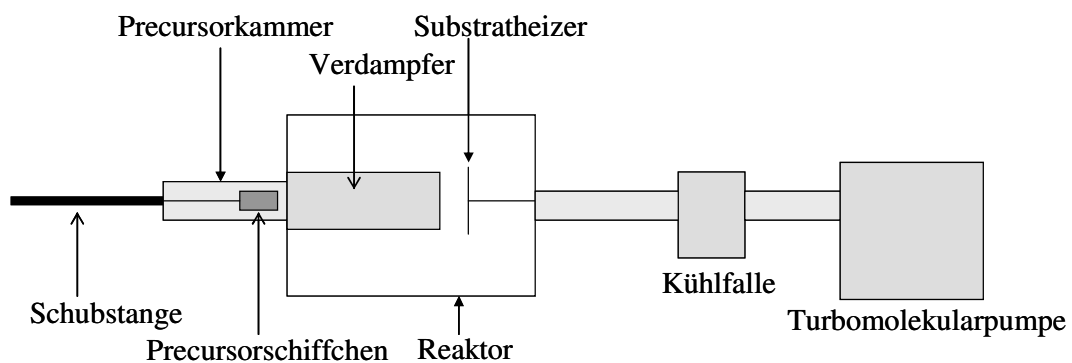


Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau der MOCVD-Anlage (2)

Die Anlage kann bei Arbeitsdrücken von bis zu 10^{-6} mbar mit oder ohne Verwendung eines Träger- und/oder Reaktivgases betrieben werden. Ein Vorteil dieser Anlage liegt in der besseren Handhabbarkeit von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen, da nur die Schubstange mit der Precursorkammer in die Glovebox eingeschleust werden muss. Der Verdampfer und der Substratheizer sind an zwei

verschiedenen Reglern angeschlossen, so dass beide unabhängig voneinander beheizt werden können (siehe Abbildung 4.14). Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass erst nach dem Ausheizen des Reaktors bei 500 °C und anschließendem Abkühlen des Substrathalters auf die Abscheidetemperatur der Precursor in das Verdampferrohr geschoben und dann auch der Verdampfer auf die Sublimationstemperatur des Precursors geheizt werden kann. Des Weiteren kann nach Beenden des Abscheidenvorgangs der Precursor wieder aus der Reaktionskammer entfernt und dann ohne weiteren Precursorfluss die Substrate für 30 Minuten getempert werden.

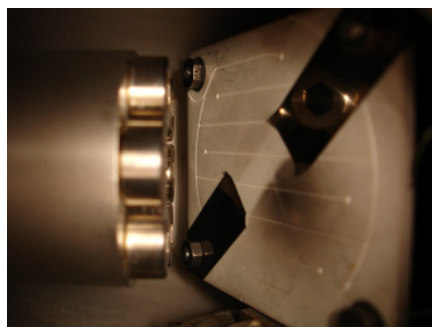


Abbildung 4.14: Ausgang des Verdampferrohres mit dem Substratheizer

Das Verdampferrohr ist ein Metallrohr, welches von 6 Heizpatronen umschlossen ist. In dieses Rohr wird der Precursor im Precursorschiffchen eingeschoben. Direkt unterhalb des Schiffchens ist ein Thermoelement zur genauen Temperaturbestimmung am Schiffchen befestigt. Der Substratheizer ist ein Keramikelement der Firma Tectra und kann bis auf 1000 °C erhitzt werden. Auf dem Substratheizer wird das Substrat mittels Molybdänklemmen befestigt. Der Abstand zwischen dem Substratheizer und dem Verdampferrohr kann zwischen 1 und 8 cm variiert werden und auch der Winkel zwischen dem Ausgang des Verdampferrohres zum Substrathalter kann zwischen 90° (orthogonale Orientierung) und 180° (inline Orientierung) beliebig eingestellt werden (vgl. Abbildung 4.15).

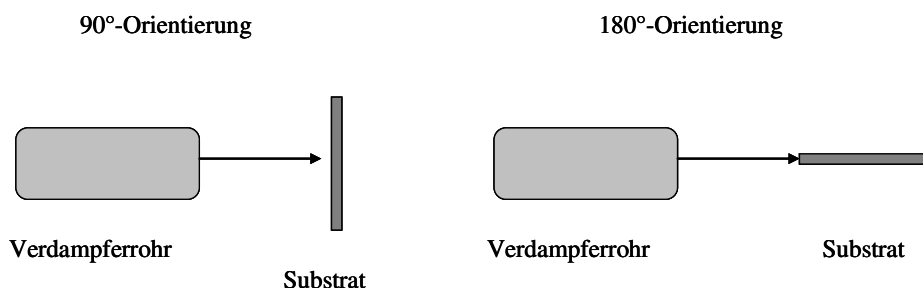


Abbildung 4.15: Darstellung der möglichen Orientierungen des Substratheizers

4.4 MOCVD-Studien

4.4.1 Thermochemische Eigenschaften des Precursors [${}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2$] $_2$ **2**

[${}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2$] $_2$ **2** hat einen Schmelzpunkt von 177 °C und sublimiert ohne Zersetzung bei 120 °C und 10^{-5} mbar. DSC-Studien haben gezeigt, dass die Zersetzung von **2** bereits bei 225 °C vollständig abgeschlossen ist (Abbildung 4.16). Die Peaks bei 191.4 °C und 213.9 °C sind einer schrittweisen Zersetzung zuzuordnen und der Peak bei 177 °C stimmt sehr gut mit dem experimentell bestimmten Schmelzpunkt überein. **2** zeigt vor dem Schmelzpunkt keine Zersetzung, so dass der Precursor zersetzungsfrei in die Gasphase überführt werden kann.^[50]

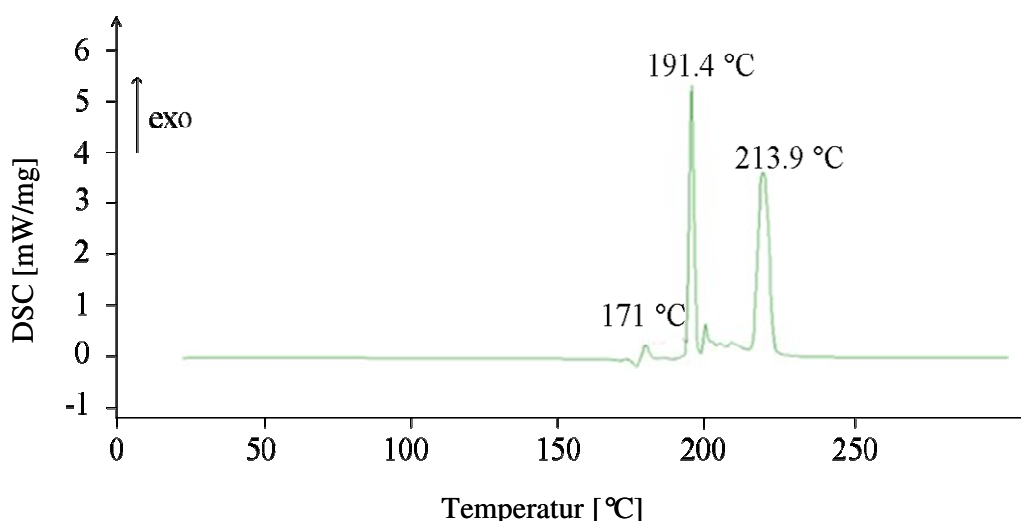


Abbildung 4.16: DSC-Untersuchung von **2**^[50]

Die TGA/DTA-Untersuchung von **2** (Heizrate: 5 K/min; Al_2O_3 -Tiegel, Trägergas: Ar) zeigt, dass der Hauptmassenverlust bei 170 °C beginnt und bei etwa 225 °C endet (vgl. Abbildung 4.17). Die Temperatur ist etwas höher als in der DSC-Studie beobachtet wurde und kann auf die unterschiedlichen Messbedingungen zurückgeführt werden. Der gesamte Massenverlust über den Temperaturbereich bis 250 °C beträgt 31.1 % und ist damit kleiner als der theoretisch berechnete Massenverlust (47.37 %) bei einer direkten Zersetzung zu GaSb. Dies deutet daraufhin, dass **2** nicht direkt zu GaSb zersetzt wird.

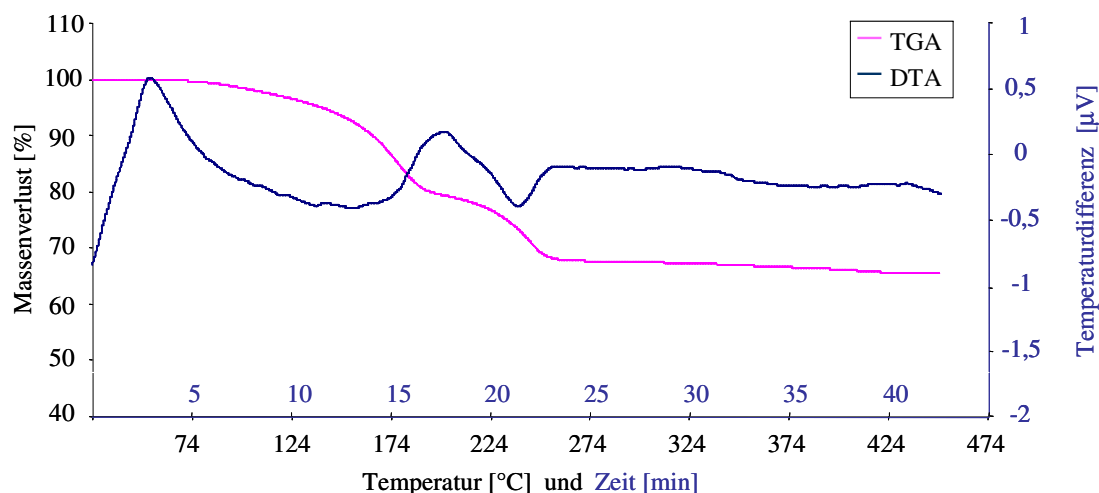


Abbildung 4.17: TGA/DTA Untersuchung von **2**

Für massenspektroskopische Untersuchungen unter CVD-Bedingungen wurde ein Hot-Wall-CVD-Reaktor mit einem TOF-Massenspektrometer gekoppelt (Abbildung 4.18).¹ Der Precursor wurde bei 130 °C und einem Druck von 6×10^{-6} mbar in die Gasphase gebracht. Die Zusammensetzung der Gasphase wurde in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur (130 bis 600 °C) aufgezeichnet. Die Ionisationsenergie der aufgenommenen Massenspektren betrug 10 eV. In den detektierten Massenspektren sind sowohl Fragmente für die thermische Zersetzung als auch Fragmente, die durch den elektronischen Stoß erzeugt werden, vorhanden. Die thermische Zersetzung des Precursors findet ab 300 °C statt, was durch den deutlichen Anstieg von *iso*-Buten und Ethyl-Fragmenten bestätigt wird. Diese Fragmente sind das Ergebnis der gewünschten β -H-Eliminierung. Bei der Verwendung von GaMe₃ und SbEt₃ als Precursoren zur Darstellung von GaSb, müssen Zersetzungstemperaturen von weit über 400 °C gewählt werden, was auf die hohe Stabilität von Trialkylgallium-Verbindungen zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 4.19). Im Gegensatz dazu sollten nach den Ergebnissen der massenspektroskopischen Untersuchungen bei Verwendung des *Single-Source-Precursors 2* wesentlich niedrigere Temperaturen zur Abscheidung ausreichen.^[51]

¹ Diese Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus in Bielefeld durchgeführt.

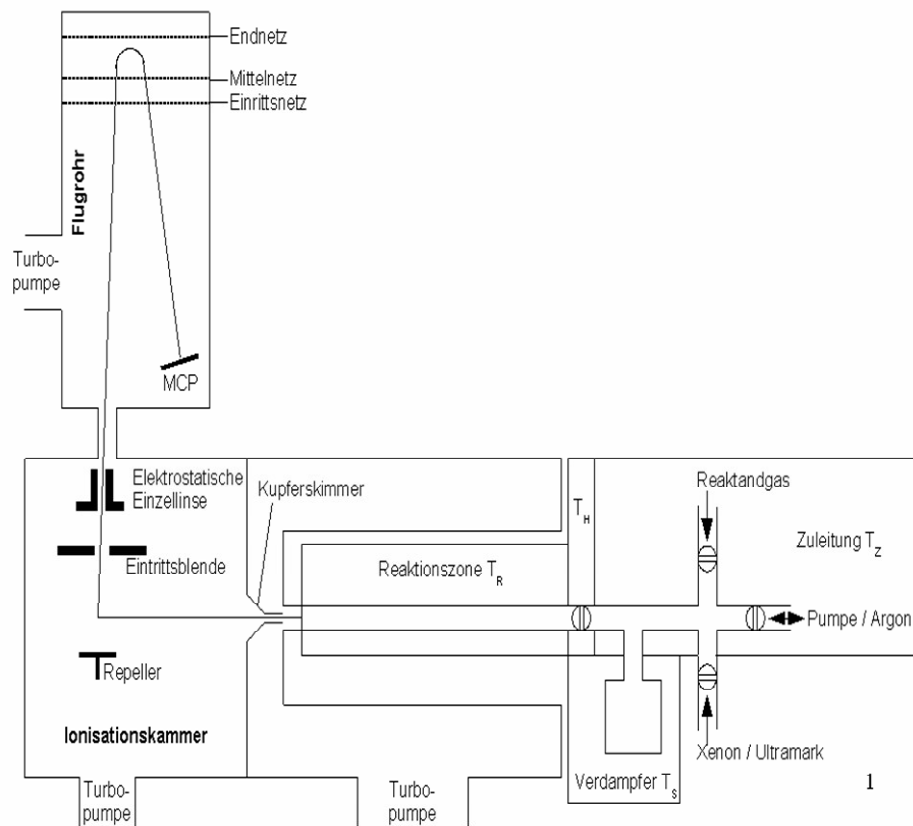


Abbildung 4.18: Schematischer Aufbau des Hot-Wall-CVD-Reaktors mit einem TOF-Massenspektrometer

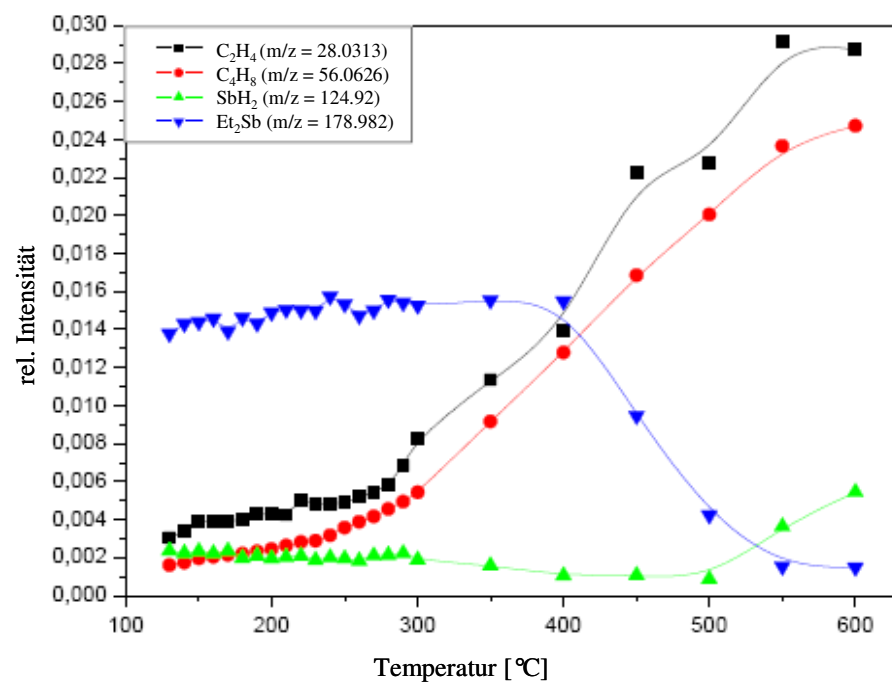


Abbildung 4.19: Intensitätsverläufe ausgewählter organischer Fragmente aus 2

4.4.2 Abscheidestudien

Die CVD-Reaktionen wurden in dem vorgestellten MOCVD-Reaktor (vgl. Kap. 4.3) durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen der erhaltenen GaSb-Filme hinsichtlich der Materialkomposition (EDX, AES), Kristallinität (XRD) und der Oberflächenmorphologie (REM, TEM und AFM) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Substratorientierung vorgestellt.

4.4.2.1 Schichtdicke

Die Schichtdicke der Filme wurde mittels eines α -Steppers bestimmt. Zur Messung wurden zwei Methoden verwendet. Durch die Befestigung der Wafer mit zwei Molybdänklemmen, wurde die Fläche unter den Klemmen nicht beschichtet, wodurch die scharfe Kante zur Messung des Höhenunterschieds zwischen Si-Wafer und Filmoberfläche genutzt werden konnte. Um aber sicher zu sein, dass wirklich die Dicke der Schicht exakt bestimmt werden konnte, wurde bei einigen Proben eine scharfe Kante mittels Lithographie und anschließendem Ätzen erzeugt. Beide Methoden führten zu den nahezu identischen Werten der Schichtdicken von ca. 1-1.5 μm , je nachdem wie die Abscheidungsorientierung sowie die Substrattemperatur gewählt wurde.

4.4.2.2 Materialkomposition

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Ga-Sb-Filme zu erhalten, wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt.

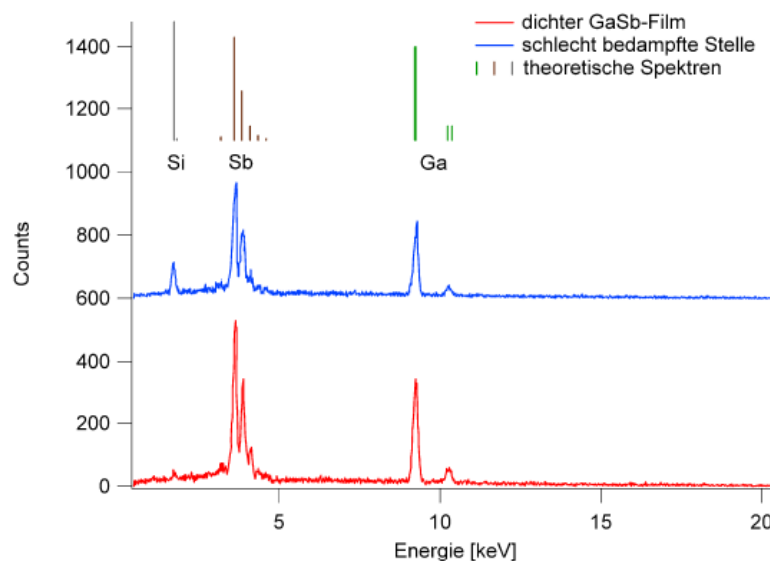


Abbildung 4.20: EDX-Spektren von GaSb-Filmen (rot: dichter GaSb-Film, blau: lückenhafte Stelle, theoretisch berechnete Spektren: Sb braun, Ga grün, Si schwarz)^[52]

In Abbildung 4.20 sind typische EDX-Spektren für GaSb-Filme dargestellt. Die aufgenommenen Spektren zeigen sowohl Signale für Ga (9.2 keV, 10.3 keV) und Sb (3.2 - 4.6 keV). Ein zusätzliches Signal für Si (1.7 keV) weist auf eine "offene" Struktur des GaSb-Films hin, so dass der Si-Wafer detektiert wird. Das Ga:Sb-Verhältnis beträgt 1:1 und deutet somit auf sehr homogene Filme hin. Besonderes Augenmerk gilt möglichen Verunreinigungen (Kontaminationen) der Filme mit Kohlenstoff und Sauerstoff, da diese zu den größten Problemen bei der klassischen CVD zählen. Mittels EDX können jedoch diese leichten Elemente nur schlecht und keinesfalls quantitativ nachgewiesen werden.^[52] Für die leichteren Elemente wurde daher die Auger-Elektronen-Spektroskopie genutzt.

Auger-Spektren eines bei 410 °C aufgedampften GaSb-Films zeigen deutlich Signale für Gallium (55/81 eV), Silizium (63/76, 92 eV) und Antimon (334; 382; 450/458 eV), wohingegen der Film bei 350 °C wesentlich größere Signale für Silizium (63/76, 92 eV) aufweist als für Gallium. Dies stimmt sehr gut mit der in den REM-Studien beobachteten Tendenz, dass mit zunehmender Temperatur die Belegungsdichte des Films zunimmt, überein. Des Weiteren sind Verunreinigungen mit Kohlenstoff (272 eV) und Sauerstoff (510 eV) deutlich zu erkennen.

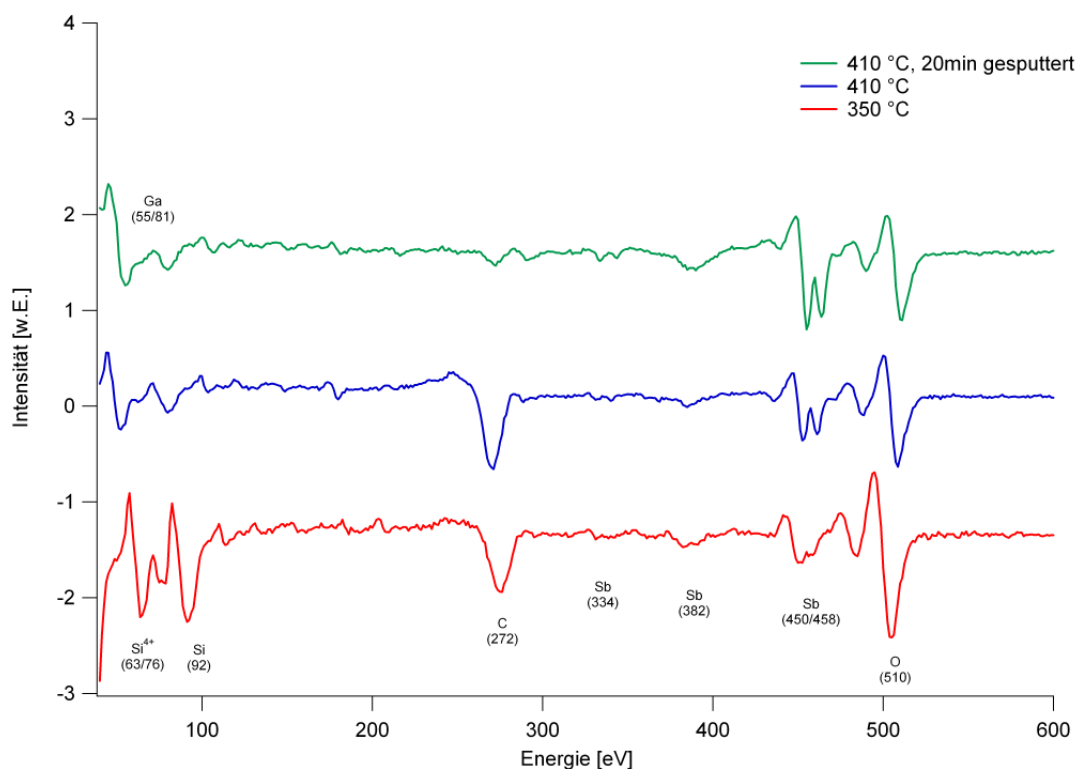


Abbildung 4.21: AES-Spektren von GaSb-Filmen abgeschieden bei 350 °C und 410 °C auf einem Si(100)-Substrat

Von besonderem Interesse für die Qualität der Filme ist das relative Verhältnis von Sb/C. Mit steigender Temperatur nimmt dieses Verhältnis zu. Dies liegt an der vollständigeren Zersetzung des Precursors mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig nimmt die Intensität des vorhandenen Sauerstoffs mit zunehmender Temperatur ab. Um zu klären, ob Kohlenstoff und Sauerstoff im gesamten Materialfilm eingebaut sind, wurden Sputterexperimente durchgeführt. Nach 20 Minuten Sputtern mit Argon-Ionen ist zu erkennen, dass die Intensität der Kohlenstoff-Verunreinigung deutlich abnimmt und somit nur eine Oberflächenverunreinigung darstellt (vgl. Abbildung 4.21). Diese ist auf unvollständige Precursorzersetzung oder auf eine Verunreinigung der Filme beim Transport (keine Inertgasbedingungen) zurückzuführen. Die Intensität des Sauerstoffsignals nimmt beim Sputtern ebenfalls deutlich ab, auch dies ist ein Beleg für Oberflächenoxidation. Der Grund dafür ist, dass die erhaltenen Filme nicht unter Inertgasbedingungen gelagert und untersucht werden.^[53]

4.4.2.3 Kristallinität

Die Kristallinität der erhaltenen Filme konnte mittels XRD-Untersuchungen bestätigt werden. Diese zeigen das Beugungsbild von kubischem GaSb (Sphalerittyp) (siehe Abbildung 4.22). Es wurde eine logarithmische Auftragung gewählt, damit der starke Si Reflex bei 69° (2θ) nicht das gesamte Spektrum überdeckt. Die charakteristischen Reflexe des GaSb stimmen sehr gut mit den Vergleichsspektren aus der Datenbank (JCPDS 070215; grün) überein. Zusätzlich können sowohl die Reflexe des Si-Wafers (blau) als auch des Aluminium-Probenhalters (rot) eindeutig zugeordnet werden.^[53]

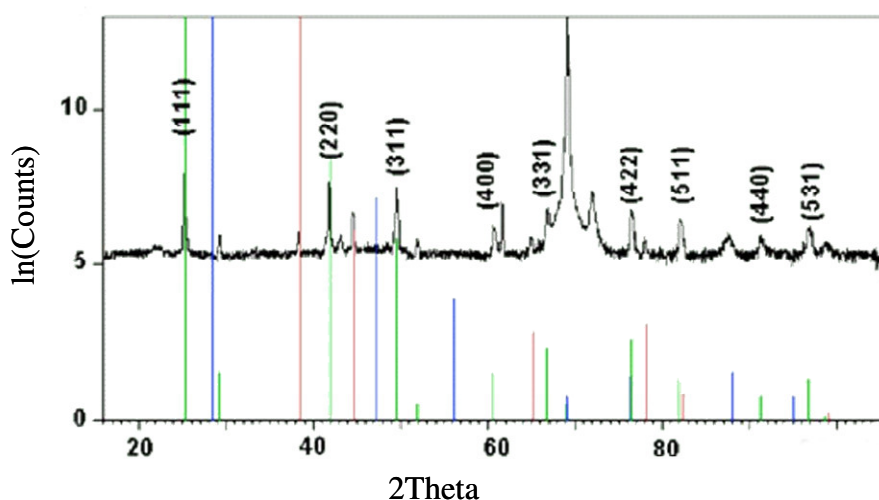


Abbildung 4.22: XRD-Spektrum eines bei 500 °C auf einem Si(100)-Substrat abgeschiedenen GaSb-Films

4.4.2.4 Oberflächenmorphologie

In Abbildung 2.7 wurden bereits die unterschiedlichen MOCVD-Reaktoren vorgestellt. Die aus den beiden Reaktortypen erhaltenen GaSb-Filme verdeutlichen den Einfluss der unterschiedlichen Reaktortypen (vgl. Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24).

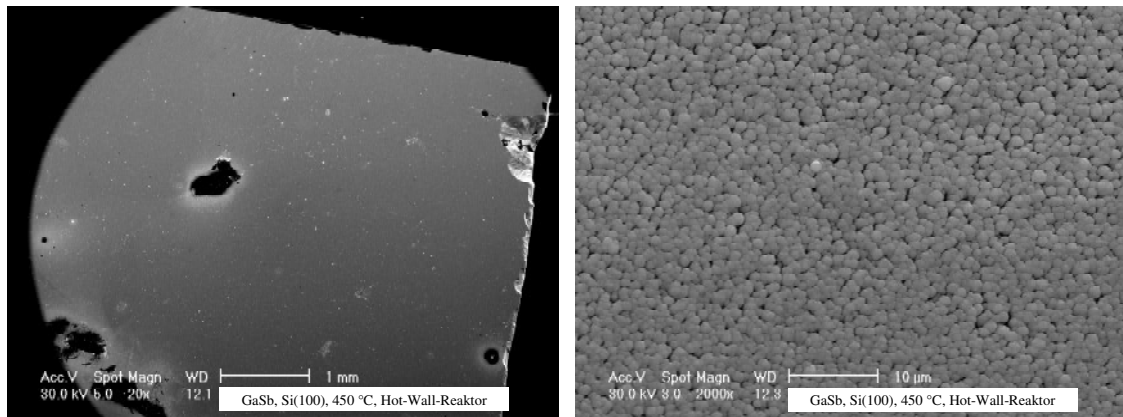


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen auf Si(100)-Substraten, aufgedampft bei 450 °C in einem Hot-Wall- Reaktor

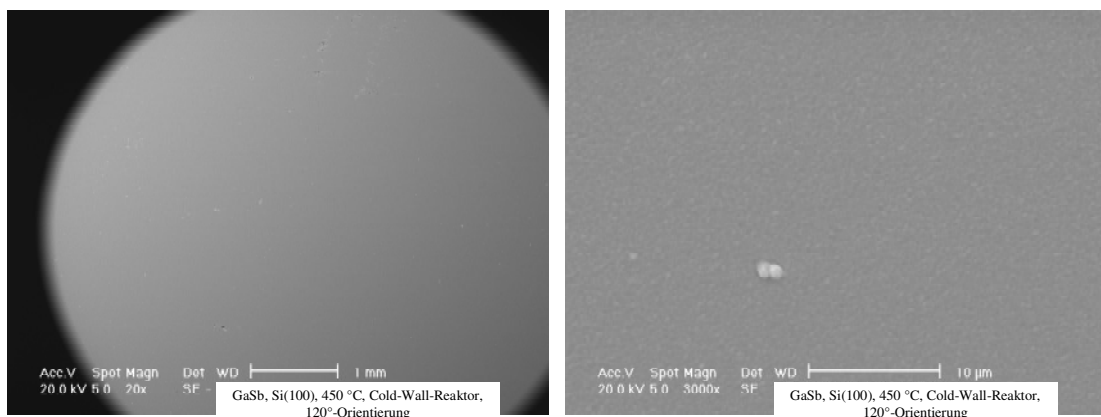


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen auf Si(100)-Substraten, aufgedampft bei 450 °C in einem Cold-Wall-Reaktor

Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen GaSb-Filme, die bei einem Arbeitsdruck von 10^{-5} mbar und einer Substrattemperatur von 450 °C in einem Hot-Wall-Reaktor (Abbildung 4.23) und einem Cold-Wall-Reaktor (Abbildung 4.24) abgeschieden wurden. Die Filmbelegung aus dem Cold-Wall-Reaktor erscheint wesentlich homogener und dichter im Vergleich zu der aus dem Hot-Wall-Reaktor. Zudem zeigen die Untersuchungen bei unterschiedlichen Substratorientierungen (vgl. Abbildung 4.25) ihren starken Einfluss auf die resultierende Filmmorphologie. Die Substrattemperatur wurde bei diesen Abscheideversuchen konstant bei 450 °C gehalten und die Orientierung des Substrates zum Precursorfluss zwischen 90° und 120° variiert. Bei der

90°-Orientierung ist die Belegungsdichte wesentlich geringer und inhomogener, dagegen weist der Film der 120°-Orientierung eine dichte und homogene Belegung auf.^[51]

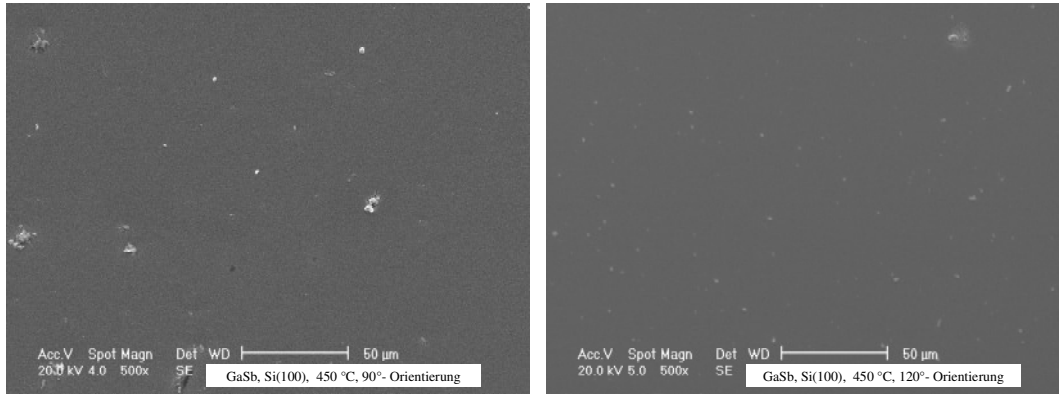


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen auf Si(100), abgeschieden bei 450 °C und 90°-Orientierung bzw. 120°-Orientierung in einem Cold-Wall-Reaktor

Durch Verwendung unterschiedlicher Substrate konnte gezeigt werden, dass das Substratmaterial ebenfalls einen starken Einfluss auf die Qualität der resultierenden GaSb-Filme hat (vgl. Abbildung 4.26).^[53]

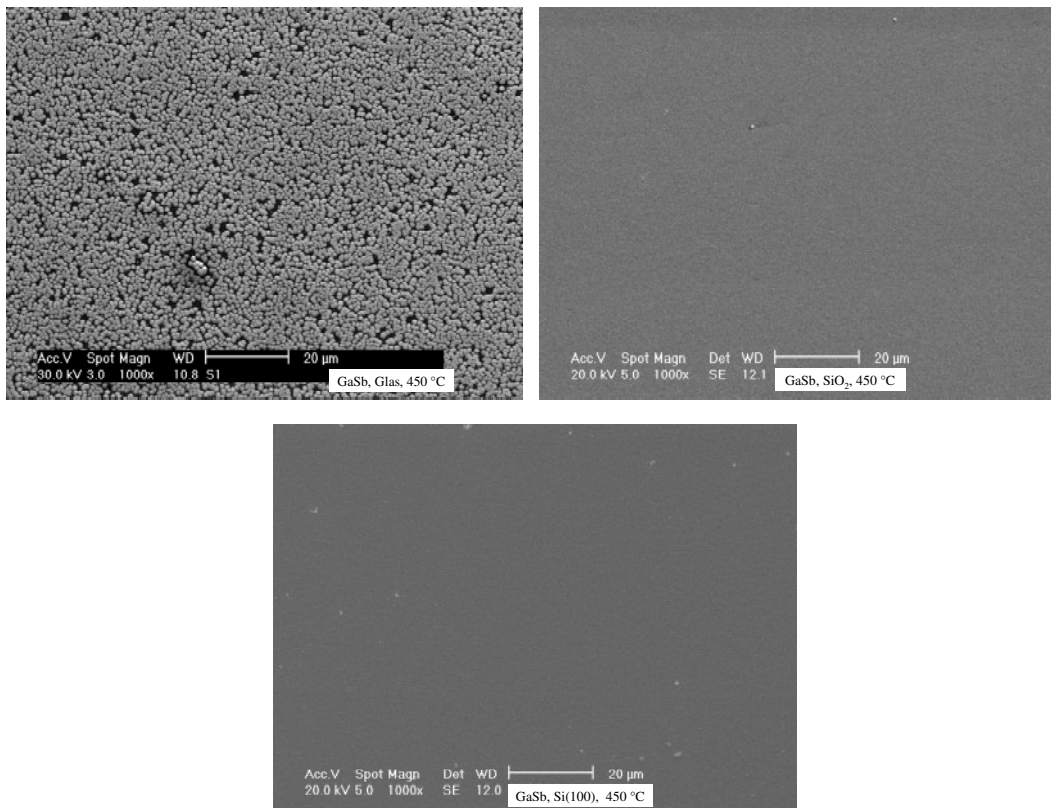


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen aufgedampft bei 450 °C auf Glas, Si(100) und SiO₂

Die Si(100)-Substrate sind sehr dicht und einheitlich mit einem kristallinen GaSb-Film belegt, wohingegen auf Glas-Substraten die Belegungsdichte sehr gering ist und zudem auch ein stärker ausgeprägtes Inselwachstum beobachtet wird. Inselwachstum weist auf eine vergleichsweise geringe Oberflächenmobilität der adsorbierten Moleküle (Fragmente) bzw. der Oberflächenatome hin. Die Belegungsdichte auf partiell oxidierten Si(100)-Filmen liegt dazwischen. Auf Glas und partiell oxidierten Si(100)-Substraten wurde zudem noch eine große Menge an amorphen Ga_2O_3 nachgewiesen. Der Ga-Gehalt schwankte zwischen 60 und 65 % und zeigt damit deutlich die Bildung Ga-reicher Filme an. Wahrscheinlich kommt es bei der Abscheidung aufgrund der Oxophilie des Galliums zu Oberflächenreaktionen mit den Sauerstoff-Atomen des Substratmaterials. Die Bildung von Ga_2O_3 ist aus energetischer Sicht bevorzugt.^[51]

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Qualität der resultierenden Filme ist die Substrattemperatur. Die in Abbildung 4.27 abgebildeten REM-Aufnahmen zeigen GaSb-Filme, die auf Si(100) bei der 120°-Orientierung und Temperaturen zwischen 400 und 500 °C aufgedampft wurden.

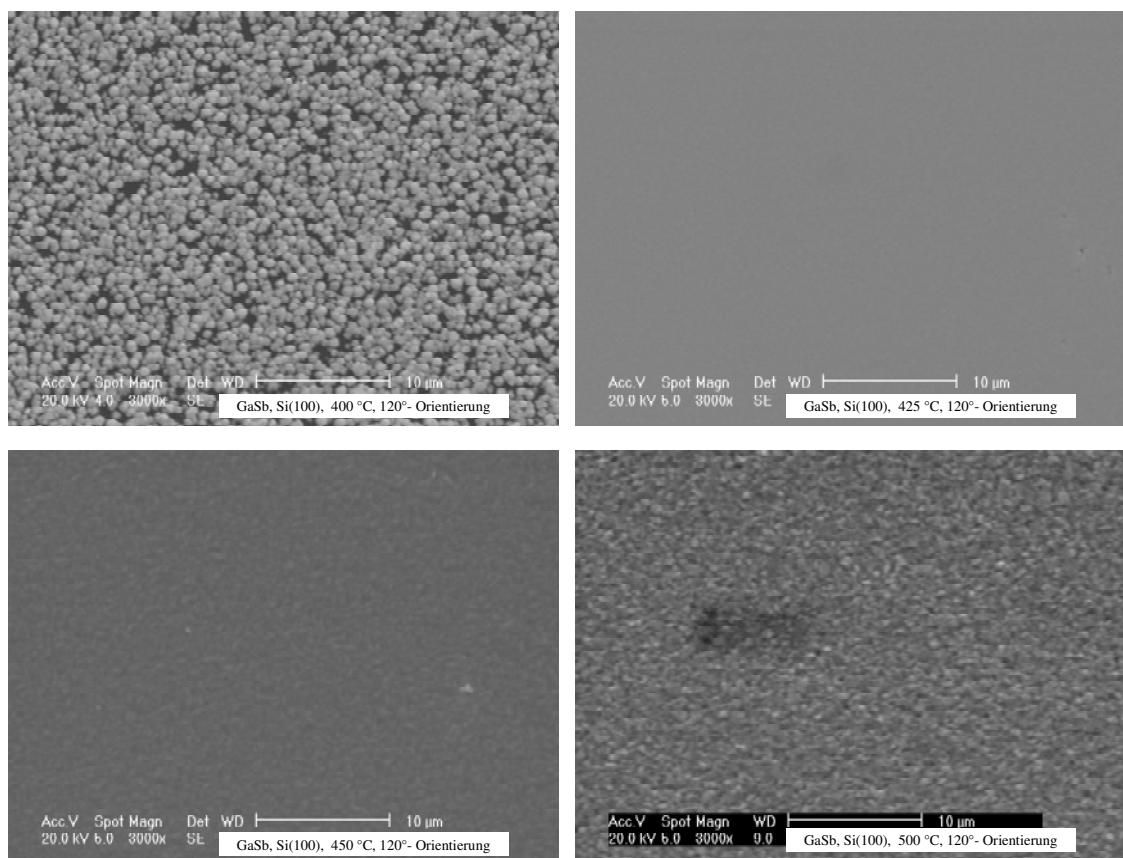


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen auf Si(100), aufgedampft bei 120°-Orientierung und 400, 425, 450 und 500 °C

Von 400 °C bis 450 °C nimmt die Belegungsdichte der GaSb-Filme signifikant zu, ab 500 °C nimmt diese wieder ab. Dies ist typisch für kinetisch-kontrollierte Wachstumsprozesse und veranschaulicht sehr deutlich, dass ab 500 °C ein Großteil des Precursors wieder desorbiert.

Abbildung 4.28 gibt deutliche Hinweise auf den Wachstumsmechanismus. So illustriert der beobachtete Defekt das so genannte Inselwachstum oder auch *Volmer-Weber-Wachstum*.^[54]

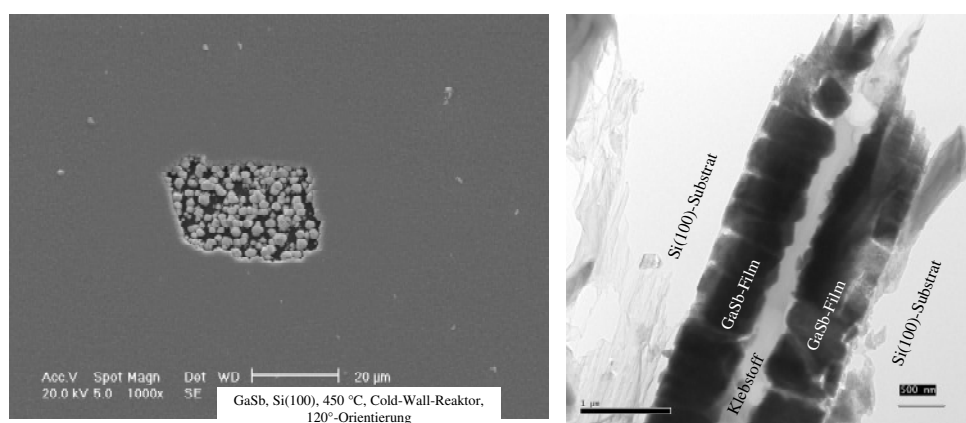


Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen (Si(100), 450 °C, 120°-Orientierung, Cold-Wall-Reaktor)

Beim *Volmer-Weber-Wachstum* entstehen zunächst aufgrund der geringen Oberflächendiffusion kleine, isolierte GaSb-Partikel auf der Oberfläche, welche dann zusammenwachsen und einen homogenen, kristallinen Film bilden. Besonders anschaulich zeigt dies das TEM-Querschnittsbild in Abbildung 4.28. Hierfür wurden zwei GaSb-Filmstücke mittels eines organischen Polymers zusammengefügt und anschließend wurde ein kleines Stück herausgeschnitten und solange poliert, bis es elektronentransparent geworden ist. Die GaSb-Partikel haben einen Durchmesser von etwa 500 nm.^[51]

AFM-Untersuchungen² wurden im Kontaktmodus durchgeführt und bestätigen, dass die Oberflächenrauigkeit sich mit der Orientierung des Substrates deutlich ändert. Bei der 90°-Orientierung wird eine Oberflächenrauigkeit von etwa 1.4 µm erreicht, wohingegen bei der optimierten 120°-Orientierung eine Oberflächenrauigkeit von kleiner als 40 nm vorliegt (siehe Abbildung 4.29). Bei der 120°-Orientierung wird

² Diese Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Wandelt in Bonn durchgeführt.

demnach ein wesentlich dichter Film erhalten und auch deutlich zu erkennen sind die kubischen Formen der Kristallite. Der GaSb-Film der 90°-Orientierung zeigt viele kleine Kristallite.

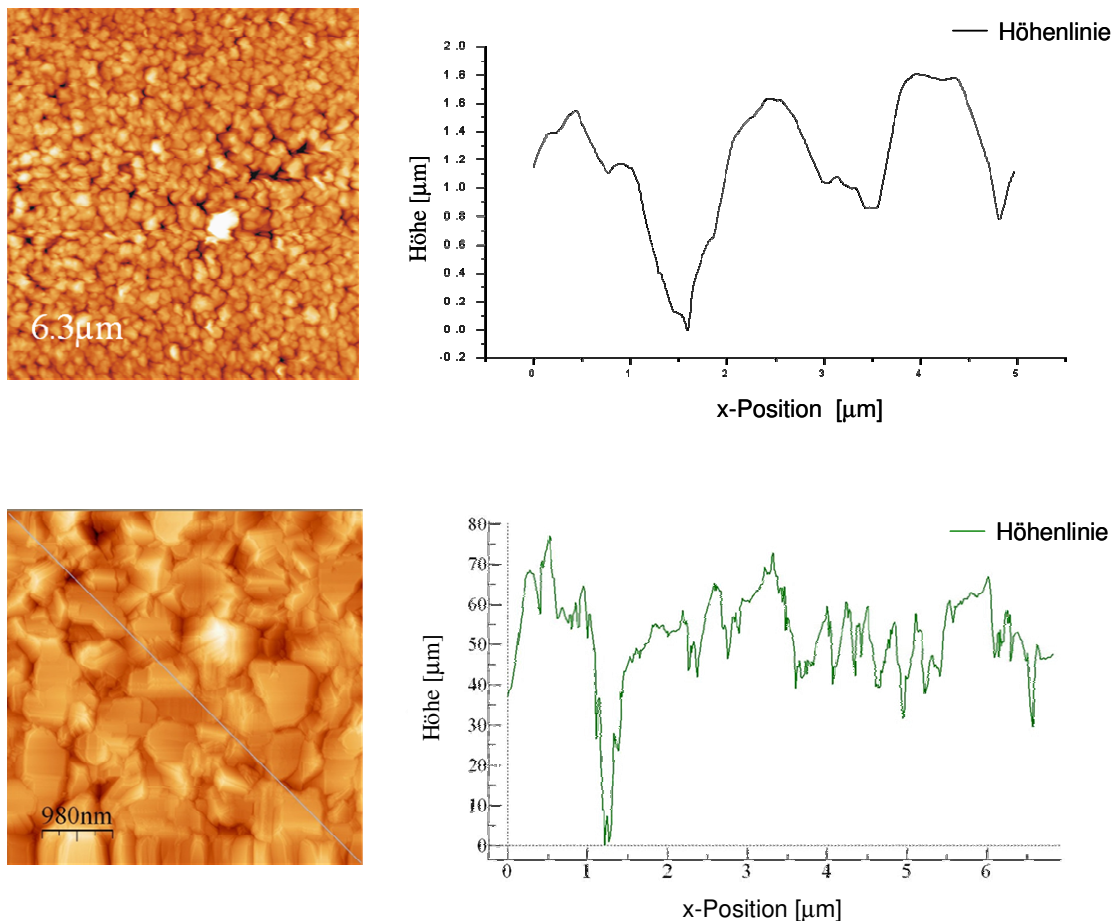


Abbildung 4.29: AFM-Aufnahmen (Topographie und Höhenprofil) von GaSb-Filmen aufgedampft bei 500 °C auf Si(100) mit 90°- (oben) und 120°-Orientierung (unten)

Neben dem Einfluss der Orientierung kann mittels der Rasterkraftmikroskopie auch gezeigt werden, wie sich die Morphologie der Filme in Abhängigkeit von der Substrattemperatur verändert.^[52] Bei 425 °C Aufdampftemperatur (vgl. Abbildung 4.30) sind sehr viele kleine Kristallite auf der Oberfläche vorhanden. Mit steigender Aufdampftemperatur werden die Kristallite größer, die Flächen werden glatter und die Kanten schärfer. Bei 500 °C (siehe Abbildung 4.33) sind sehr deutlich die kubischen Formen, die für GaSb zu erwarten sind, zu erkennen.

Der Vergleich der Höhenprofile (vgl. Abbildung 4.30 - Abbildung 4.33) zeigt die Abhängigkeit der Rauigkeit von der Aufdampftemperatur. Je höher die Temperatur, desto rauher die Oberfläche. Diese Tatsache beruht auf dem Wachstum von größeren

Kristalliten. Bei 425 °C wachsen auf den größeren Kristalliten viele kleine Kristallite in die Höhe. Mit steigender Temperatur wird das Wachstum regelmäßiger und bei 500 °C sind große und glatte Strukturen zu erkennen, die deutlich stärker als bei den niedrigeren Temperaturen in die Höhe gewachsen sind. Diese Ergebnisse werden durch die steigende mittlere Oberflächenrauigkeit bestätigt (425 °C: 10.4 nm, 450 °C: 17.0 nm, 474 °C: 18.3 nm, 500 °C: 26.9 nm).

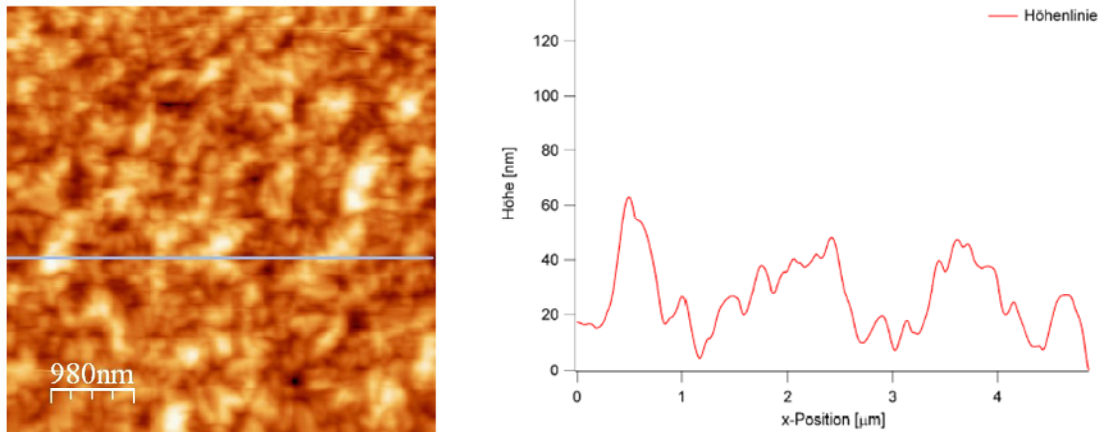


Abbildung 4.30: AFM-Aufnahmen (Topographie und Höhenprofil) von GaSb-Filmen abgeschieden bei 425 °C auf Si(100)^[52]

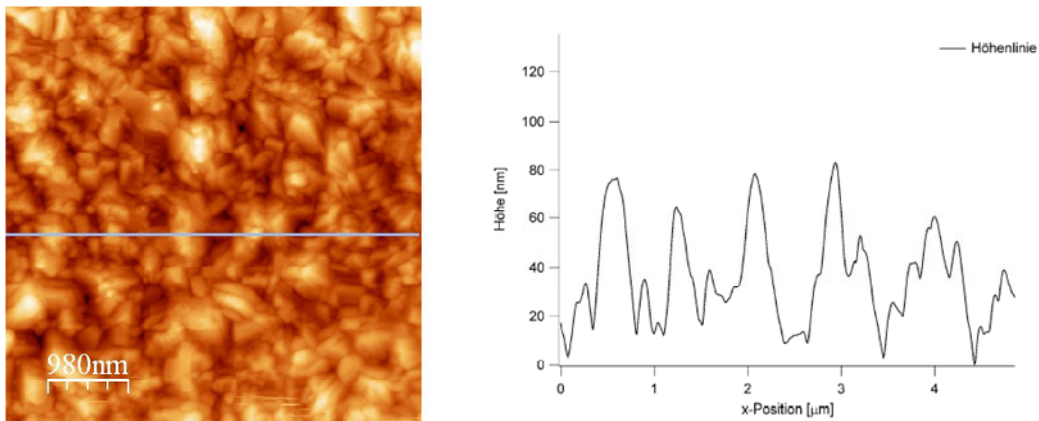


Abbildung 4.31: AFM-Aufnahmen (Topographie und Höhenprofil) von GaSb-Filmen abgeschieden bei 450 °C auf Si(100)^[52]

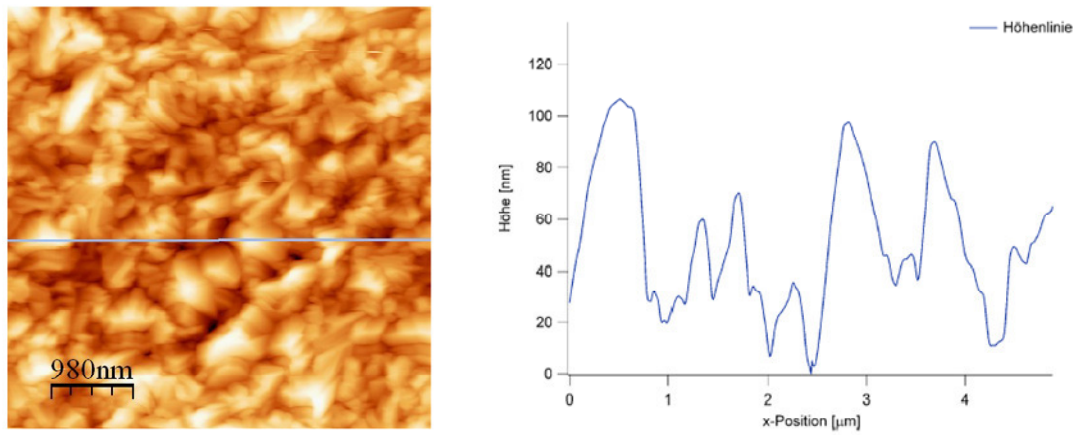


Abbildung 4.32: AFM-Aufnahmen (Topographie und Höhenprofil) von GaSb-Filmen abgeschieden bei 475 °C auf Si(100)^[52]

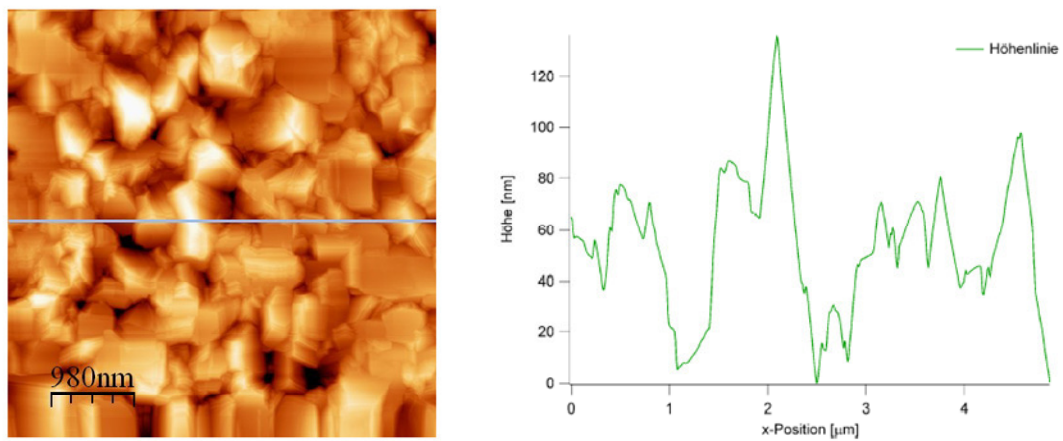


Abbildung 4.33: AFM-Aufnahmen (Topographie und Höhenprofil) von GaSb-Filmen abgeschieden bei 500 °C auf Si(100)^[52]

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neuer Cold-Wall-MOCVD-Reaktor konstruiert (siehe Abbildung 5.1), der speziell für die Verwendung von kristallinen Precursoren mit sehr niedrigen Dampfdrücken ausgelegt wurde.

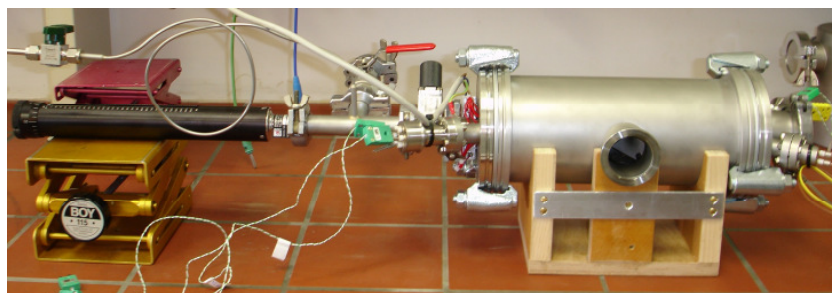


Abbildung 5.1: Cold-Wall-MOCVD-Reaktor

Dieser Reaktor besteht aus zwei Teilen, dem Reaktor und der Schubstange mit der Precursorkammer. Diese Aufteilung bietet einen großen Vorteil, denn der Precursor wird erst bei Reaktionsstart in den Reaktor geschoben und kann nach beendeter Abscheidung auch wieder aus der Reaktionskammer entfernt werden, wodurch spätere Depositionen von Precursormolekülen verhindert werden. Zudem können die Filme ohne den Einfluss weiterer Precursormoleküle direkt in der Reaktionskammer nachgetempert werden. Zudem konnte die Handhabung in der Glovebox durch die Zweiteilung deutlich vereinfacht werden.

Im Rahmen der Abscheidestudien wurden verschiedene GaSb-Heterozyklen verwendet, wobei mit $[\text{Et}_2\text{SbGa}^t\text{Bu}_2]_2$ **2** die besten Ergebnisse erzielt wurden. Die Precursoren wurden mittels Distibanspaltungsreaktionen erzeugt, bei denen als Nebenprodukt jeweils das gemischtsubstituierte Addukt $[\text{}^t\text{Bu}_3\text{Ga-Sb}(\text{Et}_2)^t\text{Bu}]$ **1** entsteht, welches isoliert und strukturell charakterisiert werden (vgl. Abbildung 5.2) konnte.

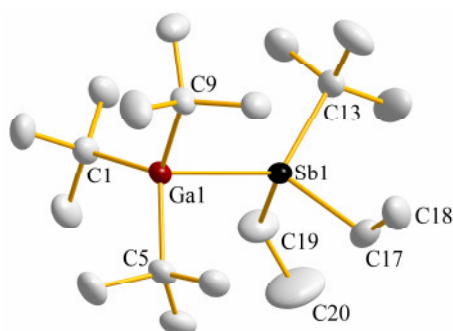


Abbildung 5.2: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{}^t\text{Bu}_3\text{Ga-Sb}(\text{Et}_2)^t\text{Bu}]$ **1**

Der *Single-Source-Precursor* $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ **2** wurde erfolgreich zur Abscheidung von kristallinen GaSb-Filmen in dem beschriebenen Cold-Wall-MOCVD-Reaktor unter HV Bedingungen verwendet. Es wurde gezeigt, dass die Qualität des resultierenden GaSb-Films deutlich vom gewählten Substratmaterial, der Substrattemperatur und der Orientierung des Substrates zum Precursorfluss abhängt. Die besten Resultate wurden bei Substrattemperaturen zwischen 425 und 450 °C und einer Substratorientierung von 120° erhalten. Einen sehr großen Einfluss auf den resultierenden GaSb-Film hat auch das Substratmaterial. Auf Si(100) wurden sehr dichte, kristalline GaSb-Filme mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 2 µm/h aufgedampft.

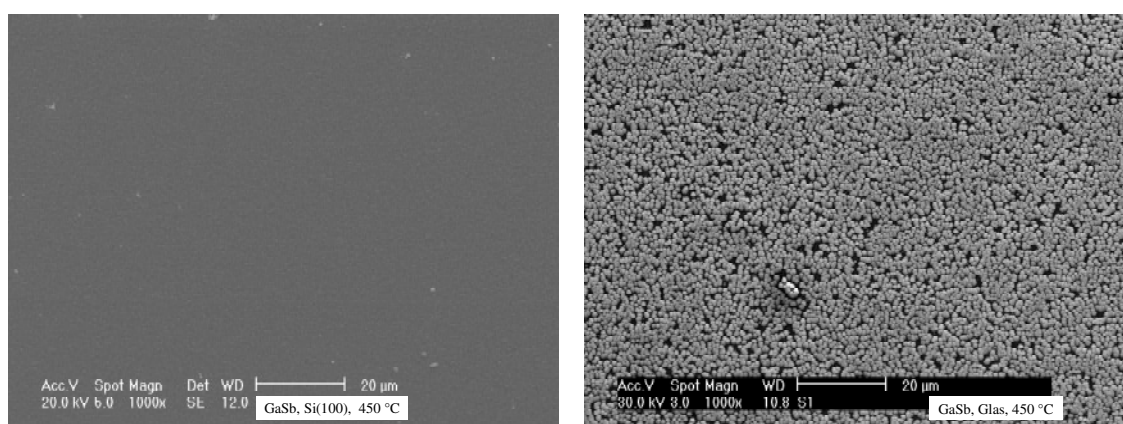


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen von GaSb-Filmen aufgedampft bei 450 °C auf Si(100) und Glas

Zudem wurde gezeigt, dass die Filme oberflächlich mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt sind, was auf unvollständige Precursorzersetzung an der Oberfläche bzw. nachträglichen Oberflächenreaktionen beruht.

In Zukunft sollten noch andere Substratmaterialien untersucht werden, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Filme haben. Von besonderem Interesse erscheint die Verwendung von Substraten mit vergleichbaren Gitterkonstanten, um die Möglichkeit des epitaktischen Wachstums von GaSb-Schichten zu studieren. Zudem sollten weitere Precursoren untersucht und synthetisiert werden, möglicherweise solche mit relativ schwachen Sb-H- oder Sb-N-Bindungen.

Niedervalente Zink-Verbindungen

6 Einleitung

6.1 Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen

Die chemische Bindung ist seit der Aufstellung der Hypothese der Elektronenpaarbindung durch LEWIS im Jahr 1916 Gegenstand der Forschung.^[55] 1964 publizierten COTTEN *et al.* das $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ mit einer Vierfachbindung zwischen den Rheniumatomen und widerlegten damit die Annahme, dass stabile Moleküle keine Bindungsordnung von größer als 3 haben können.^[56] Diese Entdeckung brachte eine neue Verbindungsklasse in der anorganischen Chemie hervor. POWER *et al.* konnten kürzlich sogar eine Verbindung Cr_2Ar_2 ($Ar = C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-^iPr_2)_2$) mit einer Fünffachbindung isolieren und strukturell charakterisieren.^[57] Kurz drauf publizierten KEMPE *et al.* eine zweite Verbindung mit einer Cr-Cr-Fünffachbindung.^[58] Diese Beispiele belegen, dass niedervalente Haupt- und Nebengruppenmetallverbindungen ein sehr aktuelles Forschungsfeld darstellen.

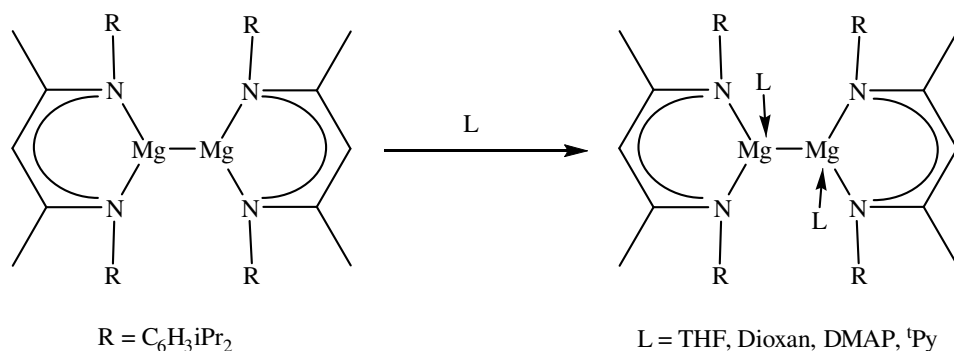
Im Bereich der Hauptgruppenmetallverbindungen wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten insbesondere Verbindungen der Gruppe 13 (Al, Ga), 14 (Sn, Si) und 15 (Bi) intensiv untersucht. Hierzu zählen sowohl die Synthese von niedervalenten Verbindungen des Typs R_2M-MR_2 und $[MR]_x$ ($M = Al, Ga, In$) als auch Untersuchungen zu ihrer Reaktivität.^[59-61] Besonders hervorzuheben ist hier die Synthese von $[Cp^*_4Al_4]$.^[62] 1997 beschrieben ROBINSON *et al.* eine Verbindung mit einer Ga-Ga-Dreifachbindung ($Na_2[Mes^*_2C_6H_3GaGaC_6H_3Mes^*_2]$; $Mes^* = 2, 4, 6-^iPr_3C_6H_2$)^[63, 64], die eine kontroverse Debatte um die vorliegende Bindungssituation auslöste. Während ROBINSON auf eine Dreifachbindung besteht,^[64] klassifizieren andere Arbeitsgruppen die Bindung als Einfach- oder Doppelbindung.^[65-70] Neben derartigen Verbindungen sind zudem metalloide Cluster, d.h. Verbindungen in denen die Zahl der Metall-Metall-Bindungen die der Metall-Ligand-Bindungen übersteigen und die mögliche Anwendungen in der Elektronik finden könnten, von besonderem Interesse.^[71] SCHNÖCKEL *et al.* konnten die bislang größten metalloiden Clusterverbindungen $[Al_{77}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{2-}$ und $[Ga_{84}(NTMS_2)_2)_{20}]^{x-}$ ($x = 3,4$) strukturell charakterisieren.^[72-74]

Während C-C-Mehrfachbindungen schon lange bekannt sind, war die Existenz bei den schwereren Homologen aufgrund der *Doppelbindungsregel*^[1] lange zweifelhaft.^[75] 1978 berichteten LAPPERT *et al.* über die Synthese eines stabilen Distannens $\text{RSn}=\text{SnR}$ ($\text{R} = [(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2$).^[76] Kurze Zeit später folgte die Isolierung und Charakterisierung des ersten Disilylens $\text{RSi}=\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) durch WEST *et al.*,^[77] die Synthese einer Si=C-Doppelbindung durch BROOK *et al.*^[78] und einer P=P-Doppelbindung durch YOSHIFUJI *et al.*^[79] 2004 gelang SEKIGUCHI *et al.* sogar die Synthese einer Verbindung mit einer Si-Si-Dreifachbindung.^[80] Seitdem konnten viele niedervalente Si-Verbindungen hergestellt werden,^[81, 82] wobei ein Höhepunkt sicherlich die Synthese einer Si-Si-Verbindung mit Si in der Oxidationsstufe 0 von ROBINSON *et al.* darstellt (2008).^[83] Aber auch die Synthese von Gruppe 15-Mehrfachbindungen, insbesondere Bi-Bi-Mehrfachbindungen weckten immer mehr Forschungsinteresse. Die erste strukturell charakterisierte Bi=Bi-Doppelbindung ($\text{TbtBi}=\text{BiTbt}$; $\text{Tbt} = 2,4,6-[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$) wurde von TOKITOH *et al.* im Jahr 1997 entdeckt.^[84] Es folgten einige weitere Bi=Bi-Verbindungen mit verschiedenen Liganden wie $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3$.^[85-87] Kürzlich konnten FISCHER *et al.* sogar zwei Bi=Bi-Verbindungen mit einem nichtklassischen Liganden³ $[\text{Ga}(\text{dpp})]$ ($\text{dpp} = \text{CH}[\text{CH}[\text{MeC}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]_2]$, der strukturanalog zu einem NHC (N-heterocyclisches Carben = $\text{NHC} = [\text{CH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}]_2\text{C:}$) ist, isolieren und charakterisieren.^[88]

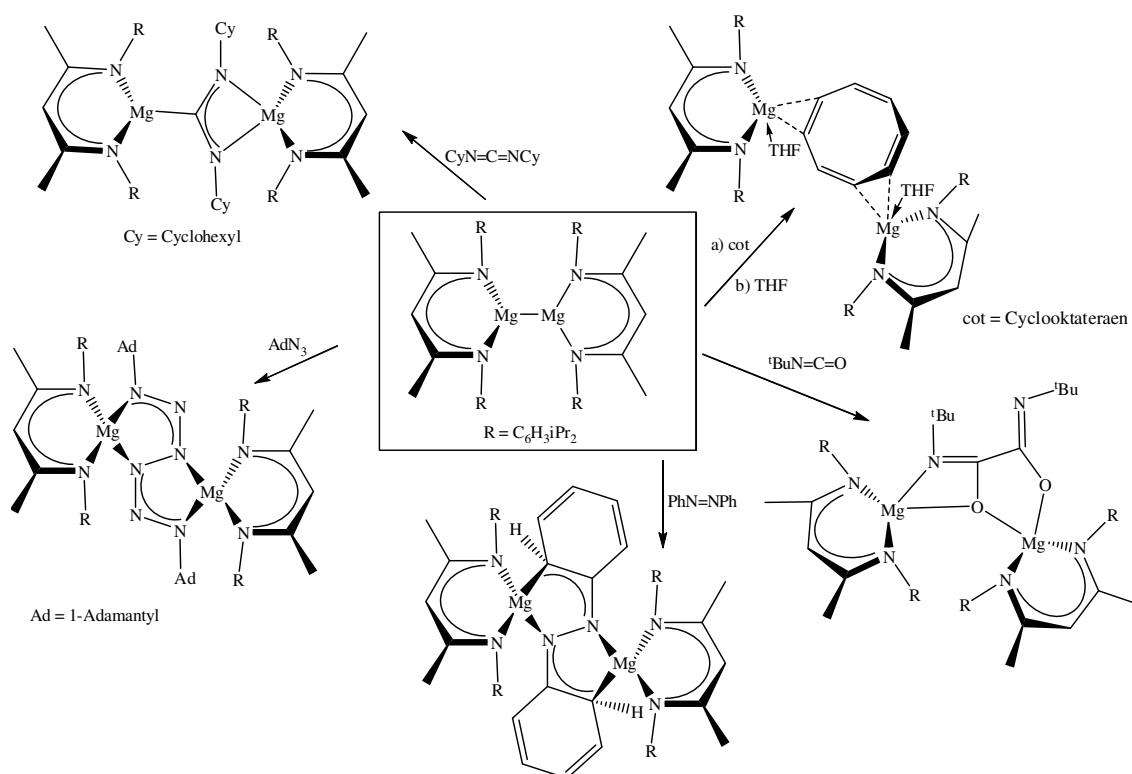
6.2 Niedervalente Verbindungen mit Elementen der 2. und 12. Gruppe

Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet sind niedervalente Organometallverbindungen der Gruppe 2 und 12. Magnesium(I)-Verbindungen mit einer Mg-Mg-Bindung des Typs LMg-MgL ($\text{L} = \{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{R})]_2\text{CH}\}^-$; $\text{Ar} = \text{dipp}$; $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}$) wurden 2007 von JONES *et al.* erstmalig strukturell charakterisiert.^[89, 90] Reaktionen von $[\text{Dippnacnac}_2\text{Mg}_2]$ mit verschiedenen Lewis-Basen führten zu Lewis Säure-Base-Addukten des Typs $[(\text{Dippnacnac})\text{Mg}(\text{L})\text{Mg}(\text{L})(\text{Dippnacnac})]$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{Dioxan}, \text{DMAP}, ^i\text{Py}$). In allen Verbindungen bevorzugen die Basen (L) die vicinale Koordination (siehe Abbildung 2.1).^[91]

³ Klassische Liganden zur Stabilisierung von Hauptgruppenmetall-Doppelbindungen sind typischerweise sterisch anspruchsvolle anionische Alkyl- oder Aryl-Gruppen. Nichtklassische Liganden sind neutrale Liganden.

Abbildung 6.1: Synthese von Lewis Säure-Base-Addukten^[91]

Zudem zeigte sich, dass Mg(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel dienen können (vgl. Abbildung 6.2).^[89, 92]

Abbildung 6.2: Reaktivitätsuntersuchungen der [Dippnacnac₂Mg₂]-Verbindung^[89, 92]

Diese Untersuchungen waren der Ausgangspunkt für die Überlegungen, ob man das Konzept der Verwendung großer Liganden auch zur Stabilisierung von Ca(I)-Ca(I)-Bindungen nutzen kann.^[90, 93] Deren Stabilisierung gelang aber über ein anderes Konzept. Da die 1. und 2. Ionisierungsenergien von Calcium sehr stark differieren (Ca^+ : 6.11 eV; Ca^{2+} : 11.87 eV), sollte durch Verwendung eines Liganden mit einem erweiterten π -System und einem Reduktionspotential, das zwischen den beiden Ionisierungsenergien liegt, die Stabilisierung einer Ca(I)-Verbindung möglich sein.^[94, 95]

Dieses Konzept wurde bereits bei der Synthese niedervalenter Ga und In-Verbindungen ($[M(\mu, \eta^5-C_5Me_5)M]^+$; $M = Ga, In$) als "inverse" Sandwichkomplexe erfolgreich angewendet.^[96-98] Analog zu diesen Verbindungen gelang es kürzlich WESTERHAUSEN *et al.* einen "inversen" Sandwichkomplex des Calciums $[(THF)_3Ca\{\mu-Ph_3C_6H_3\}Ca(THF)_3]$ strukturell zu charakterisieren.^[94, 95]

Die Elemente Zn, Cd und Hg treten meistens in der Oxidationsstufe +II auf. Der Oxidationszustand +I ist beim Quecksilber ebenfalls schon lange bekannt, wie z. B. in Hg_2Cl_2 , dem so genannten "Kalomel". Die meisten bekannten Hg(I)-Hg(I)-Verbindungen, die bislang charakterisiert wurden, sind allerdings häufig ionisch aufgebaut.^[99] Über die Synthese des ersten zweifach koordinierten zweikernigen Hg(I)-Komplex des Typs $RHg-HgR$ (mit $R = [(Me_3SiSiMe_2)_3Si]_2$) berichteten KLINKHAMMER *et al.*^[100] Bei Zink und Cadmium tritt der Oxidationszustand +I wesentlich seltener auf. Die erste Cd_2^{2+} -Verbindung $Cd_2(AlCl_4)_2$ konnte durch CORBETT *et al.* im Jahr 1956 isoliert und charakterisiert werden.^[101] 1993 gelang es REGER *et al.*^[102] die erste Molekülverbindung mit einer Cd-Cd-Bindung $[Cd_2(Tp^{Me_2})_2]$ ($Tp^{Me_2} = HB(3,5-Me_2pz)_3$) zu synthetisieren und charakterisieren, während die entsprechende Zinkverbindung $[Zn_2(Tp^{Me_2})_2]$ bis heute unbekannt ist.

Die Abnahme der Stabilität der formalen Oxidationsstufe +I vom Quecksilber bis zum Zink wurde in theoretischen Studien untersucht.^[1, 103, 104] Die Stabilitätsabnahme lässt die Frage offen, ob es überhaupt möglich ist Zinkverbindungen mit der formalen Oxidationsstufe +I zu synthetisieren. KERRIDGE *et al.* berichteten zwar 1963 über die Existenz von Zn_2Cl_2 , welches durch die Reaktion von Zink mit $ZnCl_2$ in der Gasphase synthetisiert wurde, und deuteten die Disproportionierung beim Abkühlen auf RT als erstes Indiz für eine $[Zn_2]^{2+}$ -Einheit.^[105] Untersuchungen der Löslichkeit von Zink in $ZnCl_2$ zwischen 500 und 700 °C und anschließendes schnelles Einfrieren ergaben ein gelbes Glas, welches eine reduzierte Zinkspezies enthielt. Beim Lösen in Wasser, wasserfreiem Methanol, Aceton und Ethylacetat wurde jedes Mal elementares Zink ausgefällt. Die Versuche die niedervalente Zink-Spezies mit Bipyridyl, EDTA, Ammoniumacetat, Thiocyanat, Oxalat oder auch Sulfat zu komplexieren, um diese von der noch vorhandenen Zn(II)-Spezies zu trennen, schlugen allerdings fehl. Durch Messung eines Raman-Spektrums der $Zn/ZnCl_2$ -Schmelze konnte eine Zn-Zn-Schwingung bei 175 cm^{-1} nachgewiesen werden.^[106] Der erste molekulare Zinkkomplex mit einer Zn-Zn-Bindung (Zn_2H_2) wurde eingeschlossen in einer Ar-Matrix bei 12 K mittels Schwingungsspektroskopie und theoretischen Berechnungen untersucht.^[107, 108]

Zudem konnte noch ein $[\text{Zn}]^+$ -Monokation in mikroporösen Materialien nachgewiesen werden.^[109-112]

2004 gelang CARMONA *et al.* mit der Synthese des Decamethyldizinkocens $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3** (Abbildung 6.8) aus $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ **4** der Durchbruch in der niedervalenten Zinkchemie.^[113]



Abbildung 6.3: Erste Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$

3 ist eine extrem sauerstoff- und wasserempfindliche Substanz, die oberhalb von 0 °C temperaturlabil ist und sehr gut in gängigen organischen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, Pentan) löslich ist.

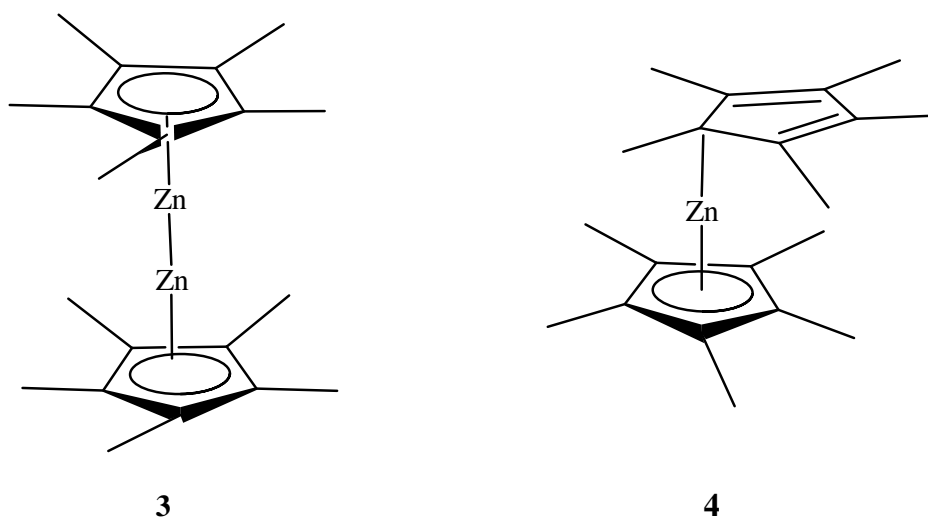


Abbildung 6.4: Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3** und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ **4**

Im Gegensatz zu **4** sind in **3** beide Cp^* -Reste η^5 gebunden, so dass sich eine nahezu lineare Struktur ergibt ($\text{Cp}^*-\text{Zn}-\text{Zn}$ 177.4°). Die $\text{Zn}-\text{C}_{\text{Ring}}$ -Abstände liegen in einem Bereich von 2.27 - 2.30 Å und die beiden $\text{Zn}-\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}$ -Abstände betragen 2.04 Å. Zudem ist die $\text{Zn}-\text{Zn}$ -Bindung mit 2.3 Å deutlich kleiner als der doppelte Zinkradius (2.5 Å), stimmt aber nach neuen Berechnungen von PYYKKÖ *et al.* genau mit der theoretischen Bindungslänge von 2.3 Å überein und gehört damit zu den kleinsten bekannten $\text{Zn}-\text{Zn}$ -Abständen.^[113-115] Die bekannten $\text{Zn}-\text{Zn}$ -Abstände bei Hydrid verbrückten Spezies des Typs $[\{\text{ZnL}\}_2(\mu\text{-H})_2]$ liegen zwischen 2.40 und 2.45 Å und sind damit deutlich länger.^[116, 117]

Im Vergleich mit den bekannten Strukturen $[\text{Cp}_2\text{Zn}]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ **4** zeigt das $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3** eine gänzlich andere Struktur. Das Bis(cyclopentadienyl)zink, welches

erstmalig von FISCHER *et al.* synthetisiert wurde, nimmt im Gegensatz zu **3** eine polymerartige Kettenstruktur ein. Die Zinkatome sind durch Cyclopentadienyleinheiten miteinander verknüpft und zusätzlich ist an die Zinkatome noch jeweils eine terminale Cp-Gruppe gebunden (siehe Abbildung 6.5).^[118, 119]

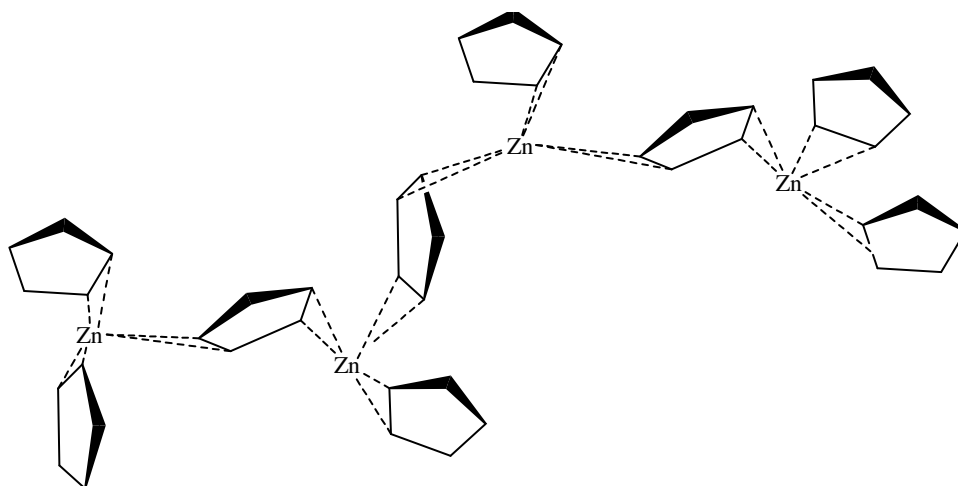


Abbildung 6.5: Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Zn}]$

Bei der Struktur sind weder die terminalen noch die verbrückenden Cp-Liganden rein σ -gebunden. Den Untersuchungen nach scheint es, dass sowohl σ - als auch π -Wechselwirkungen eine Rolle spielen und die Bindungssituation bestenfalls als " $\eta^{2.5}$ " beschrieben werden kann, ähnlich der für das von CpZnMe vorgeschlagenen.^[118, 120]

Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink wurde erstmalig von BOERSMA *et al.* durch Umsetzung von Cp^*Na mit ZnCl_2 synthetisiert (vgl. Abbildung 6.6) und auch strukturell charakterisiert.^[121]

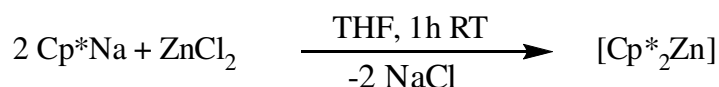


Abbildung 6.6: Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$

Im Gegensatz zu **3** besitzt das $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ eine unsymmetrische Sandwichstruktur ("slipped-sandwich"), wobei ein Cp^* -Rest η^5 und der andere η^1 gebunden ist. Diese fluktuierende Struktur ähnelt der des Beryllocens Cp_2Be und ermöglicht so das Erreichen einer 18-Valenzelektronenkonfiguration am Zink-Zentrum (vgl. Abbildung 6.4). Durch den schnellen Austausch der Cp^* -Reste kann im ^1H -NMR nur ein Signal (C_6D_6 , 25 °C, $\delta = 1.98$) beobachtet werden.

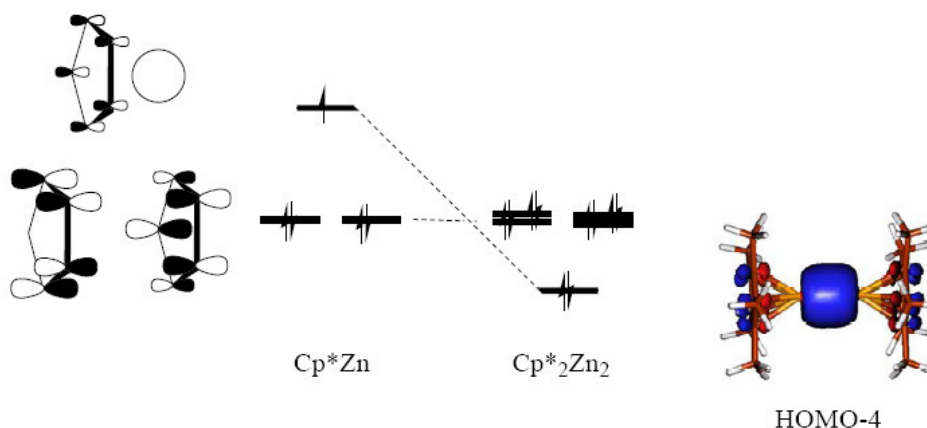
In der folgenden Tabelle 6.1 sind die Strukturunterschiede zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Vergleich der Strukturen von $[\text{Cp}_2\text{Zn}]$, $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$

	Koordination	Struktur
$[\text{Cp}_2\text{Zn}]$	" $\eta^{2,5}$ "	Polymerartige Kettenstruktur
$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$	η^5, η^1	Monomer ("slipped-sandwich")
$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$	η^5, η^5	Monomer ("sandwich")

Um auszuschließen, dass es sich bei **3** um eine Hydrid-Spezies handelt, wurden IR, Raman und NMR-Messungen durchgeführt. Im IR-Spektrum war im Bereich zwischen $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ keine Bande zu erkennen, die einer $\text{Zn}(\mu\text{-H})_2\text{Zn}$ -Brücke zuzuordnen ist.^[108, 122] Das Raman-Spektrum weist eine starke Schwingung bei 130.7 cm^{-1} auf, die starken Zn-Zn-Charakter hat. Für Zn_2Cl_2 wurde eine Schwingung der Zn-Zn-Einheit bei 175 cm^{-1} beobachtet.^[106, 123] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte nur ein Signal bei 2.02 ppm, welches den Methylgruppen des Cp^* -Liganden zuzuordnen ist. Bei den literaturbekannten Hydrid-Komplexen $[\text{HC}(\text{CMeNXyl})_2]\text{Zn}_2(\mu\text{-H})_2$ ^[117] und $[\text{ArZn}]_2(\mu\text{-H})_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2.6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2.6\text{-}^i\text{Pr}_2)_2$)^[124] liegen die Signale für Zn-H bei 4.59 und 4.84 ppm. Zusätzlich konnte durch hochauflösende Massenspektren die Hydrid-verbrückte Struktur ausgeschlossen werden.^[113, 123, 125]

Zur Klärung der Bindungssituation in $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ wurden zahlreiche theoretische Studien durchgeführt.^[126-137] Analog zu den MO-Diagrammen der Hauptgruppenmetallocene^[138, 139] gehören zu den Grenzorbitale des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}]$ -Fragments das a_1 -Orbital (aus $\pi\text{-C}_5\text{Me}$ und den Zink s- und p_z -Orbitalen) und die beiden entarteten e_1 -Orbitale (aus $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$ und Zink $p_{x,y}$ -Orbitalen), so dass die Zn-Zn-Bindung aus zwei einfach besetzten HOMO's resultiert (siehe Abbildung 6.7).^[115] Diese Überlegungen werden durch DFT-Rechnungen bestätigt.^[126] Die Zn-Zn-Bindung besteht Berechnungen zufolge hauptsächlich aus den $\text{Zn}(4s)$ -Orbitalen mit Werten zwischen 86^[135] und 96 %.^[126]

Abbildung 6.7: Optimierte Struktur von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und 3D-Darstellung des HOMO-4^[126]

2005 berichten CARMONA *et al.* über eine verbesserte und direkte Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3** durch Reduktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ in THF bei RT (vgl. Abbildung 6.8).^[126]

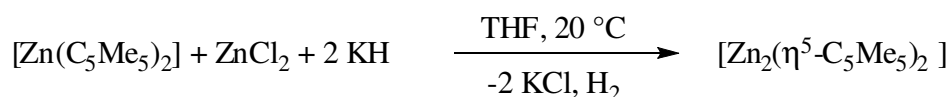


Abbildung 6.8: Verbesserte Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3**

Neben **3** konnte auch noch ein weiteres Dizinkocen $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ **5** isoliert und auch strukturell charakterisiert werden (siehe Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10).^[125]

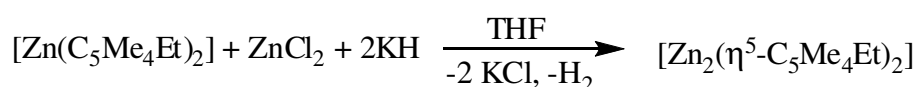


Abbildung 6.9: Synthese von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ **5**

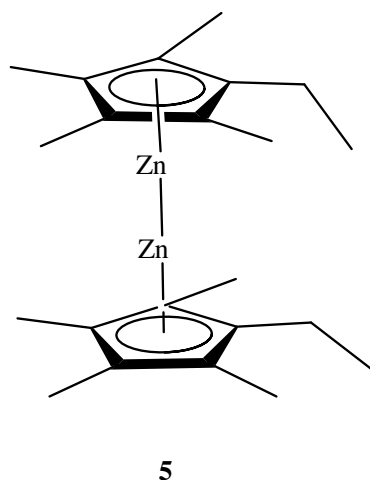


Abbildung 6.10: Struktur von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ **5**

Zudem wurden von anderen Arbeitsgruppen zahlreiche weitere Zn-Zn-Verbindungen synthetisiert. Die Isolierung der Verbindung des Typs Ar_2M_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$; $\text{M} = \text{Cd}$)^[140] durch POWER *et al.* war der Startpunkt für die Isolierung der gesamten Homologen Reihe ($\text{M} = \text{Zn, Cd und Hg}$) und auch der korrespondierenden Hydride $(\text{ArMH})_x$ ($x = 1$ oder 2).^[116] Allen gemein ist, dass sie durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, zum Teil chelatisierende Liganden, bei denen eine Erhöhung der Koordinationszahl am Zn-Zentrum resultiert ($[\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N}(\text{Me})\text{C}$)₂^[141-144], $[\{(\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]$ ^[145], $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N-(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$,^[146] 1,2-

Bis[2,6diisopropylphenyl]imino]acenaphthen)^[147] und [2,6-(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)₂-C₆H₃]^[116, 124]), stabilisiert werden (vgl. Abbildung 6.11).

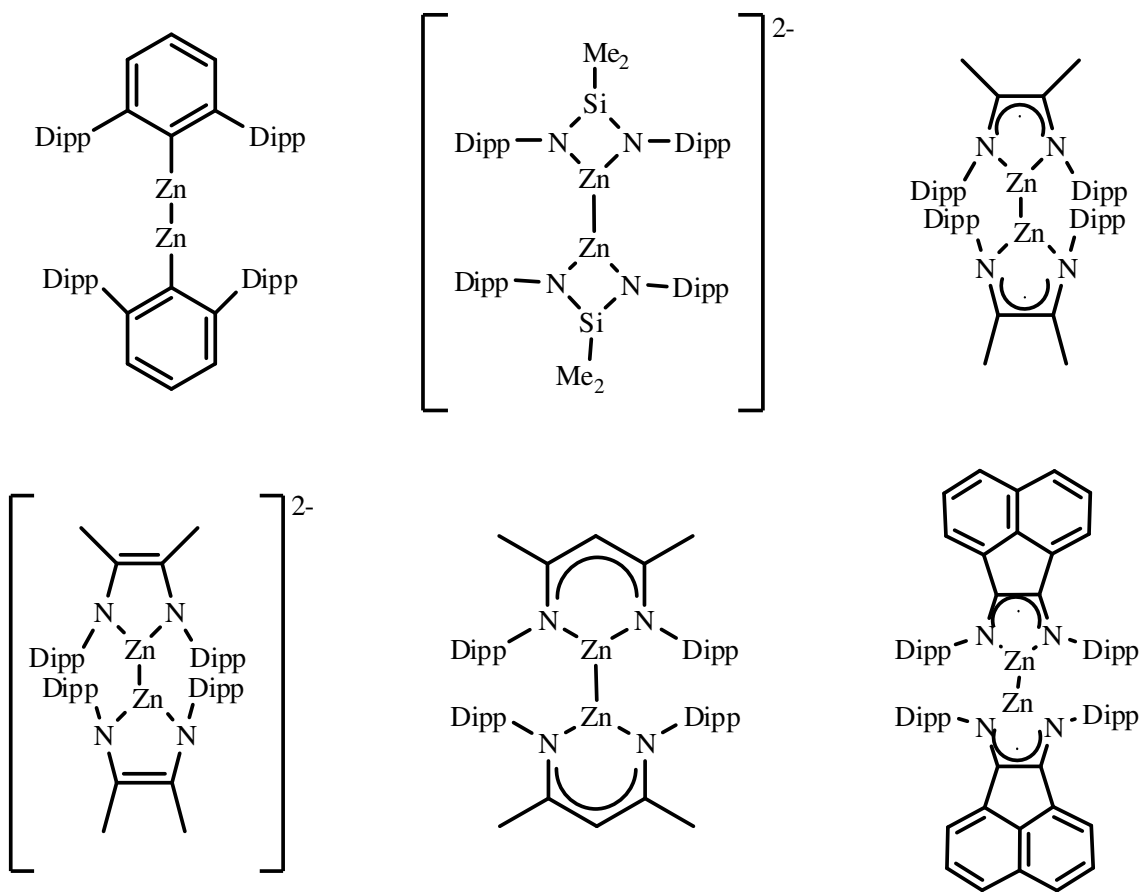


Abbildung 6.11: Ausgewählte bekannte Zn-Zn-Verbindungen ^[116, 124, 141-147]

Die Verbindungen R_2M_2 wurden üblicherweise durch eine Wurtz-analoge Kupplungsreaktion der korrespondierenden halogensubstituierten Verbindungen RMX ($X = Cl, Br, I$) erhalten (vgl. Abbildung 6.12).

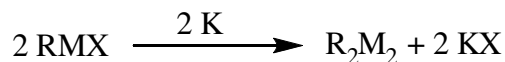


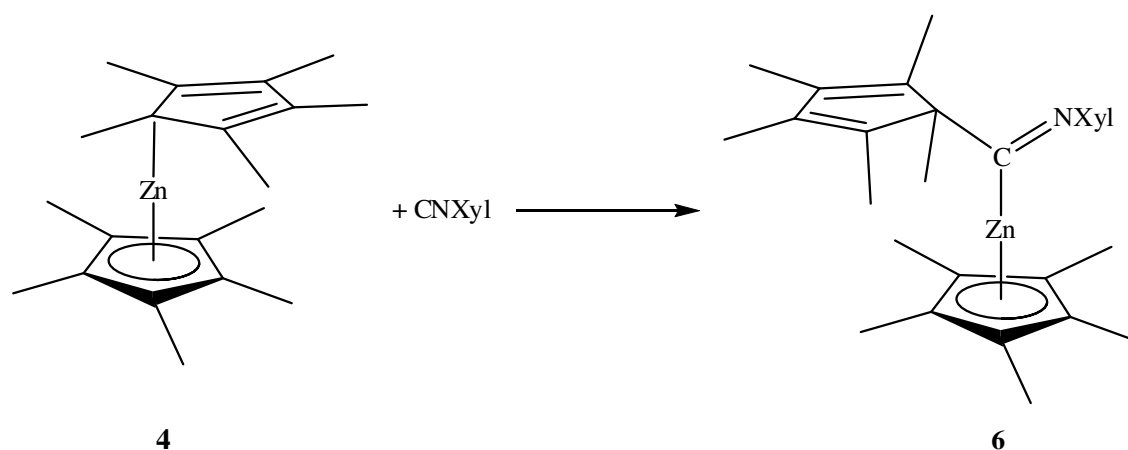
Abbildung 6.12: Synthese von R_2M_2 durch Wurtz-analoge Kupplungsreaktion

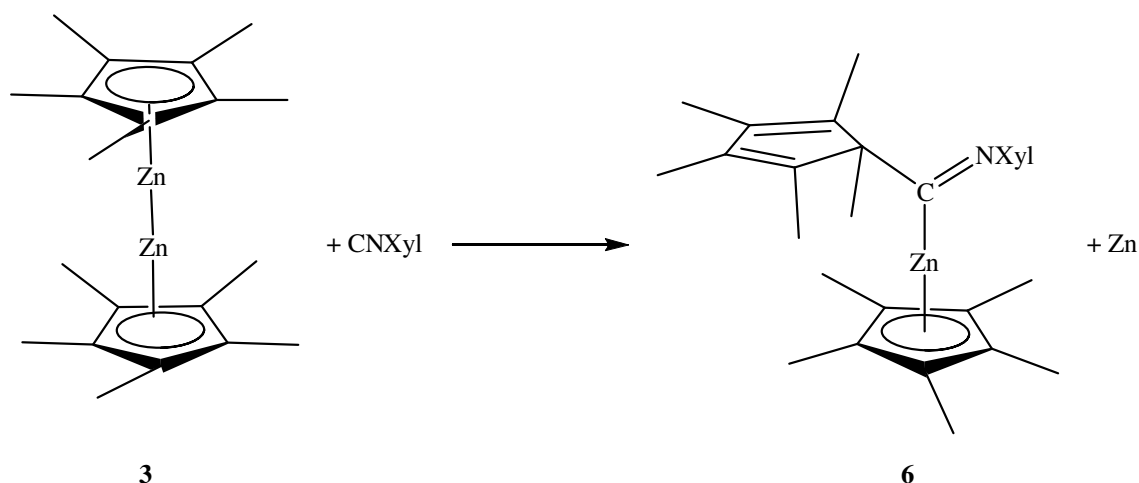
Die Zn-Zn-Bindungslänge variiert bei der Verwendung unterschiedlicher Liganden von 2.30 bis 2.40 Å. Zudem wurde mittels DFT-Studien (s. o.) gezeigt, dass in den meisten Zn-Zn-Verbindungen die Zn-Zn-Bindung hauptsächlich durch s-Orbitale gebildet wird. Die bislang einzige Ausnahme ist das in 2006 von POWER *et al.* publizierte $LZn-ZnL$ ($L = [2,6-(2,6-^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3]$),^[116, 148] in dem die Zn-Zn-Bindung hauptsächlich $4p_z$ -Charakter enthält (siehe Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Bekannte Zn-Zn-Verbindungen und ausgewählte Bindungsparameter

Zn-Zn-Verbindung	Zn-Zn [\AA]	Orbitale der Zn-Zn-Bindung	
		DFT	NBO
$[\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}\}\text{CH}\}_2\text{Zn}_2^{[145]}$	2.359(7)	4s	95 % s, 4 % p, 1 % d
$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]^{[115, 126]}$	2.305(3)	4s	97 % s, 2 % p, 1 % d
$[(2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3)]_2\text{Zn}_2^{[116, 124]}$	2.359(9)	4p _z	49 % s, 33 % p, 18 % x ⁴
$[(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Zn}_2]$	2.295(2)	4s	keine Daten
$[\text{Na}(\text{THF})_2]_2[\{2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}\}_2\text{Zn}_2]^{[141]}$	2.399(6)	4s	keine Daten
$[\text{K}(\text{THF})_2]_2[\{2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}\}_2\text{Zn}_2]^{[142]}$	2.393(1)	4s	95 % s, 4 % p, 1 % d
$[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2[\{2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}\}_2\text{Zn}_2(\text{Et}_2\text{O})]^{[144]}$	2.367(6)	keine Daten	keine Daten
$[\text{Dpp-bian}_2\text{Zn}_2]^{[147]}$	2.332(2)	4s	94 % s, 4 % p, 1 % d
$\text{K}_2[(\eta^2\text{-Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2)_2\text{Zn}_2]^{[146]}$	2.370(2)	4s	keine Daten
$[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})]_2\text{Zn}_2^{[143]}$	2.340(2)	4s	96 % s, 3 % p, 1 % d

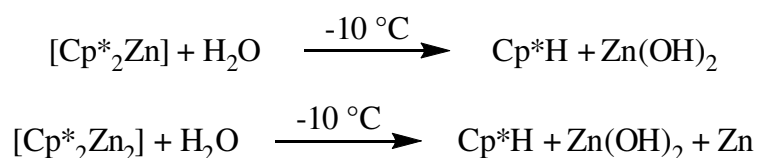
Um Kenntnisse über die Reaktivität der ersten niedervalenten Organozinkverbindung **3** zu gewinnen, wurden verschiedene Reaktionen untersucht.^[113] Zunächst wurden sowohl **3** als auch **4** mit CNXyl (Xyl = C₆H₃-2,6-Me₂) umgesetzt (siehe Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14). Die Umsetzung von **4** ergab die Halbsandwich Iminoacyl-Verbindung **6** als einziges Produkt, wohingegen bei der Reaktion von **3** mit CNXyl die Iminoacyl-Verbindung **6** und elementares Zink erhalten wurden.

Abbildung 6.13: Reaktion von **4** mit CNXyl⁴ Beitrag der Liganden-Orbitale zum HOMO.

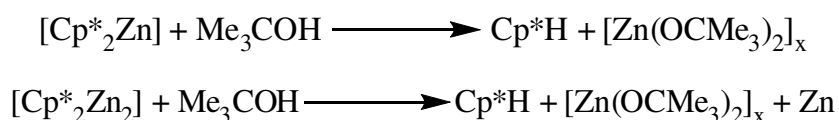
Abbildung 6.14: Reaktion von **3** mit CNXyl

Durch einen ^1H -NMR-Versuch konnte gezeigt werden, dass es zu keiner Wasserstoffentwicklung kommt, die bei einer verbrückten Wasserstoffspezies von **3** zu erwarten wäre.^[113]

Sowohl **3** als auch **4** reagieren mit Wasser bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$, aber auf unterschiedliche Weise (siehe Abbildung 6.15). Die Hydrolyse von **4** führt zu Cp^*H und $\text{Zn}(\text{OH})_2$, während **3** zu Cp^*H , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und elementarem Zink reagiert.^[113]

Abbildung 6.15: Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ mit H_2O

Die Alkoholyse von **3** und **4** führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Hydrolyse (vgl. Abbildung 6.16). Die Reaktion mit **4** ergibt Cp^*H und das entsprechende Alkoxid, die Reaktion mit **3** liefert Cp^*H , das Alkoxid sowie elementares Zink.^[113]

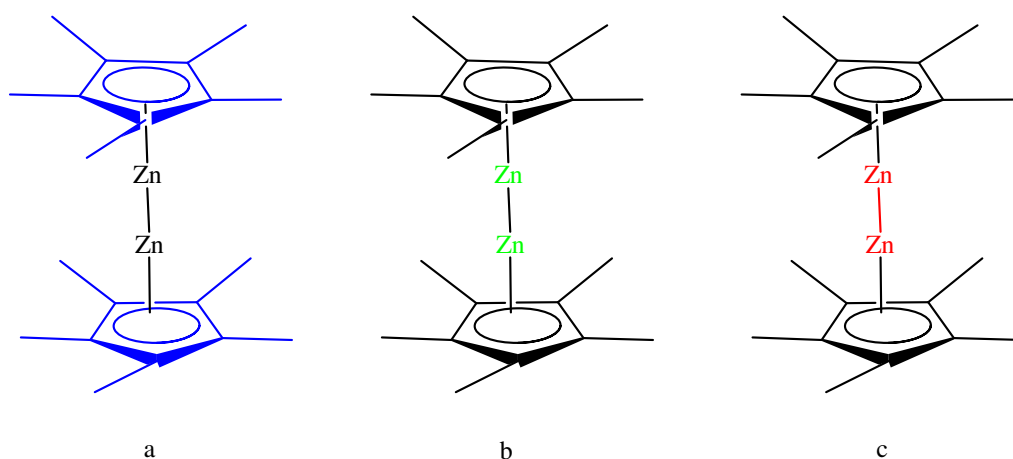
Abbildung 6.16: Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ mit Me_3COH

In Tabelle 6.3 sind die bislang untersuchten Reaktionen zusammengefasst.^[113, 125]

Tabelle 6.3: In der Literatur beschriebene Reaktionen von **3**^[113, 125]

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$	<i>Keine Reaktion</i>	<i>Disproportionierung</i>
H ₂ O		X
^t BuOH		X
NCXyl		X
NMe ₃	X	
NEt ₃	X	
TMEDA	X	
Pyridin	X	
Bipyridin	X	
PMe ₃	X	
PPH ₃	X	
H ₂	X	
CO ₂	X	
CO	X	

Tabelle 6.3 belegt sehr deutlich, dass bislang keine Reaktionen von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ bekannt sind, die unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung verlaufen. Um zu überprüfen, unter welchen Bedingungen dieses möglich ist, wollten wir verschiedene Reaktionstypen untersuchen. Verbindung **3** weist drei unterschiedliche Reaktionszentren auf (siehe Abbildung 6.17). Durch die formal negativ geladenen Cp*-Reste sollten Liganden-Austauschreaktionen (Substitutionen) möglich sein (a), die lewis-aziden Zinkzentren bieten Angriffspunkte für Reaktionen mit Lewis Basen zu Lewis Säure-Base-Addukten (b) und die niedervalente $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit sollte Oxidationsreaktionen (Einschubreaktion) ermöglichen (c).

Abbildung 6.17: Potentielle Reaktionszentren von **3**

Da die Cp*-Liganden elektronisch gesehen sehr flexibel sind,^[149, 150] konzentrieren sich unsere Studien zunächst auf die Verbindung **3**.

7 Ziel dieser Arbeit

Ziel der Arbeit war die Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von neuen niedervalenten Organozinkverbindungen des Typs R_2Zn_2 (vgl. Abbildung 7.1)

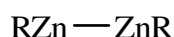


Abbildung 7.1: Niedervalente Organozinkverbindungen

Dabei sollte $[Cp^*_2Zn_2]$ als erfolgversprechende Startverbindung verwendet werden. Zunächst sollten dessen Lewis-Azidität in Reaktionen mit verschiedenen Lewis Basen untersucht werden und resultierende Lewis Säure-Base-Addukte strukturell charakterisiert werden. Zum Vergleich der Lewis-Aziditäten von $[Cp^*_2Zn_2]$ und $[Cp^*_2Zn]$ sollten zudem analoge Reaktionen mit $[Cp^*_2Zn]$ untersucht werden.

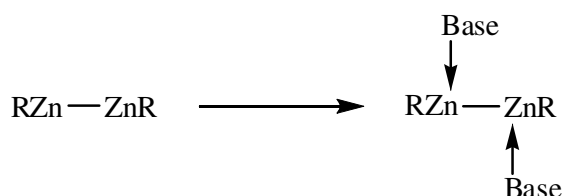


Abbildung 7.2: Lewis Säure-Base-Addukte

Des Weiteren sollten durch Reaktionen mit Verbindungen, die über einen aziden Wasserstoff verfügen, die Cp^* -Liganden als Cp^*H abgespalten und so eine neue Syntheseroute für niedervalente Zinkverbindungen etabliert werden (siehe Abbildung 7.3).

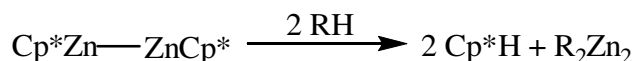


Abbildung 7.3: Neue Syntheseroute für niedervalente Zinkverbindungen

8 Theoretischer Teil

8.1 Adduktbildungsreaktionen

8.1.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ **4** mit verschiedenen Lewis Basen

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ **4** mit der starken Lewis Base dmap führte zur Bildung des Lewis Säure-Base-Adduktes **8**.^[151] Analog dazu konnte durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ mit ${}^t\text{Py}$ das Lewis Säure-Base-Addukt $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}{}^t\text{Py}]$ **7** synthetisiert werden (Abbildung 8.1). Nach Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden farblose Kristalle erhalten.

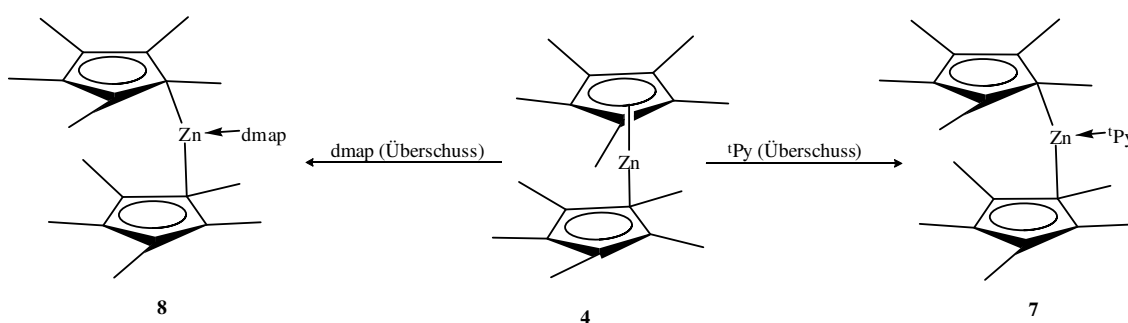


Abbildung 8.1: Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}{}^t\text{Py}]$ **7** und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})]$ **8**

Die bei Raumtemperatur erhaltenen ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen Signale der Cp^* -Substituenten und von dmap bzw. ${}^t\text{Py}$, wobei für die Cp^* -Substituenten jeweils nur ein Signal detektiert wird ($\delta = 2.08$ bei **8**, 1.92 bei **7**). Dies deutet auf schnelle Austauschprozesse der nicht äquivalenten Me-Substituenten hin. Mittels eines temperaturabhängigen ${}^1\text{H}$ -NMR-Experiments konnte die Dissoziationsenthalpie ($\Delta H_{\text{Diss}} = -50.6\text{ kJ mol}^{-1}$) von **8** in Lösung berechnet werden (Vorgehensweise analog wie in Kap. 8.1.2. beschrieben). In Tabelle 8.1 sind die chemischen Verschiebungen der temperaturabhängigen ${}^1\text{H}$ -NMR-Messungen und die berechneten thermodynamischen Größen dargestellt.

Tabelle 8.1: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Verschiebungen und thermodynamische Daten von $[\text{Cp}^*_2\text{Zndmap}] \mathbf{8}$ in Toluol- d_8

$T [\text{K}]$	$1/T [\text{K}^{-1}]$	$\delta_{\text{Probe}} [\text{ppm}]$	χ_{frei}	K_{eq}	$\ln K$
295	3.39E-03	1.952	0.502	1.01E-02	-4.595
275	3.64E-03	2.019	0.304	2.65E-03	-5.934
255	3.92E-03	2.065	0.152	5.43E-04	-7.518
245	4.08E-03	2.084	0.089	1.74E-04	-8.654
231	4.33E-03	2.339	0.040	3.27E-05	-10.329
$\delta_{\text{Koord.}} [\text{ppm}]$	$\delta_{\text{frei}} [\text{ppm}]$	Konz. [mol/l]			
2.111	1.808	0.02	$\Delta H_{\text{Diss}} [\text{kJ/mol}]$	$\Delta S [\text{J/kmol}]$	
			50.6	134.3	

Die isolierten Einkristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

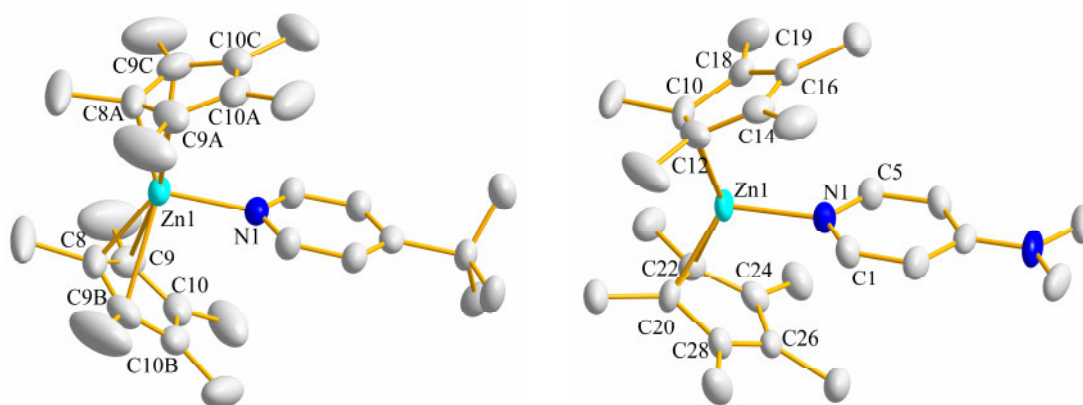


Abbildung 8.2: Darstellung der Molekülstruktur von **7** und **8** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

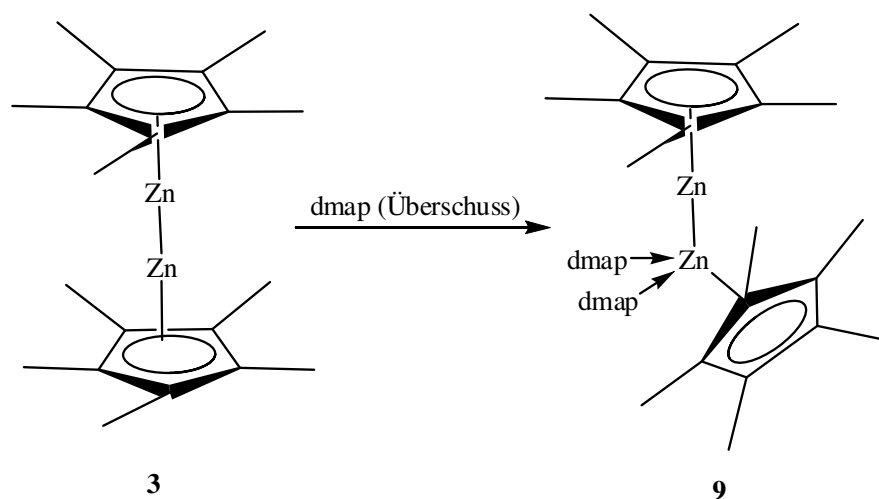
8 kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe P-1 mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle, wohingegen **7** im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe Imm2 mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert. Das zentrale Zn-Atom wird von einem dmap-Liganden in **8** und einen ^1Py -Liganden in **7** und jeweils zwei Cp^* -Resten (**8**: Zn1-C10 2.090(5), Zn1-C12 2.483(5), Zn1-C20 2.169(5), Zn1-C22 2.300(5) Å; **7**: Zn1-C8a 2.074(3), Zn1-C8b 2.074(3), Zn1-C8c 2.074(3), Zn1-C9a 2.553(2), Zn1-C9b 2.553(2), Zn1-C9c 2.553(2) Å) koordiniert. In **7** und **8** sind die N1-Zn1-C Bindungswinkel nahezu identisch (**7**: N1-Zn1-C8 116.7(8), N1-Zn1-C8a 116.7(8); **8**: N1-Zn1-C10 115.6(2), N1-Zn1-C20 115.8(2)°). In der folgenden Tabelle 8.2 sind die wichtigsten Strukturparameter für **7** und **8** zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

7			
Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn1-N1	2.019(3)	N1-Zn1-C8	116.7(8)
Zn1-C8	2.074(3)	N1-Zn1-C8a	116.7(8)
Zn1-C9	2.553(2)		
8			
Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn1-N1	2.024(3)	N1-Zn1-C10	115.6 (2)
Zn1-C10	2.090(5)	N1-Zn1-C20	115.8(2)
Zn1-C12	2.483(5)		
Zn1-C20	2.169(5)		
Zn1-C22	2.300(5)		

8.1.2 Reaktion von [Cp*₂Zn₂] **3** mit dmap

Die Umsetzung von **3** mit einem Überschuss an dmap führte zu dem unerwarteten neuen Lewis Säure-Base-Addukt **9**, in dem zwei dmap-Moleküle unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung geminal an ein Zn-Zentrum binden.^[151]

Abbildung 8.3: Synthese von [Cp*₂Zn₂dmap₂] **9**

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **9** zeigen Signale für die Cp*-Substituenten und für dmap. Da im ¹H-NMR keine Signale zwischen 4 und 5 ppm auftreten, kann das Vorliegen einer Hydridspezies ausgeschlossen werden. Dies wird auch durch das IR-Spektrum, welches keine Bande zwischen 1650 und 1900 cm⁻¹ aufweist, bestätigt. Schnelle Austauschprozesse zwischen den chemisch nicht äquivalenten Cp*-

Substituenten führen bei RT zu nur einem NMR-Signal. Bei -95 °C spaltet sich das Signal in zwei breite Signale ($\delta = 2.48$ und 2.73) gleicher Intensität auf. Des Weiteren sind die chemischen Verschiebungen der Signale der Substituenten stark temperaturabhängig, was auf eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion hindeutet (vgl. Abbildung 8.4).

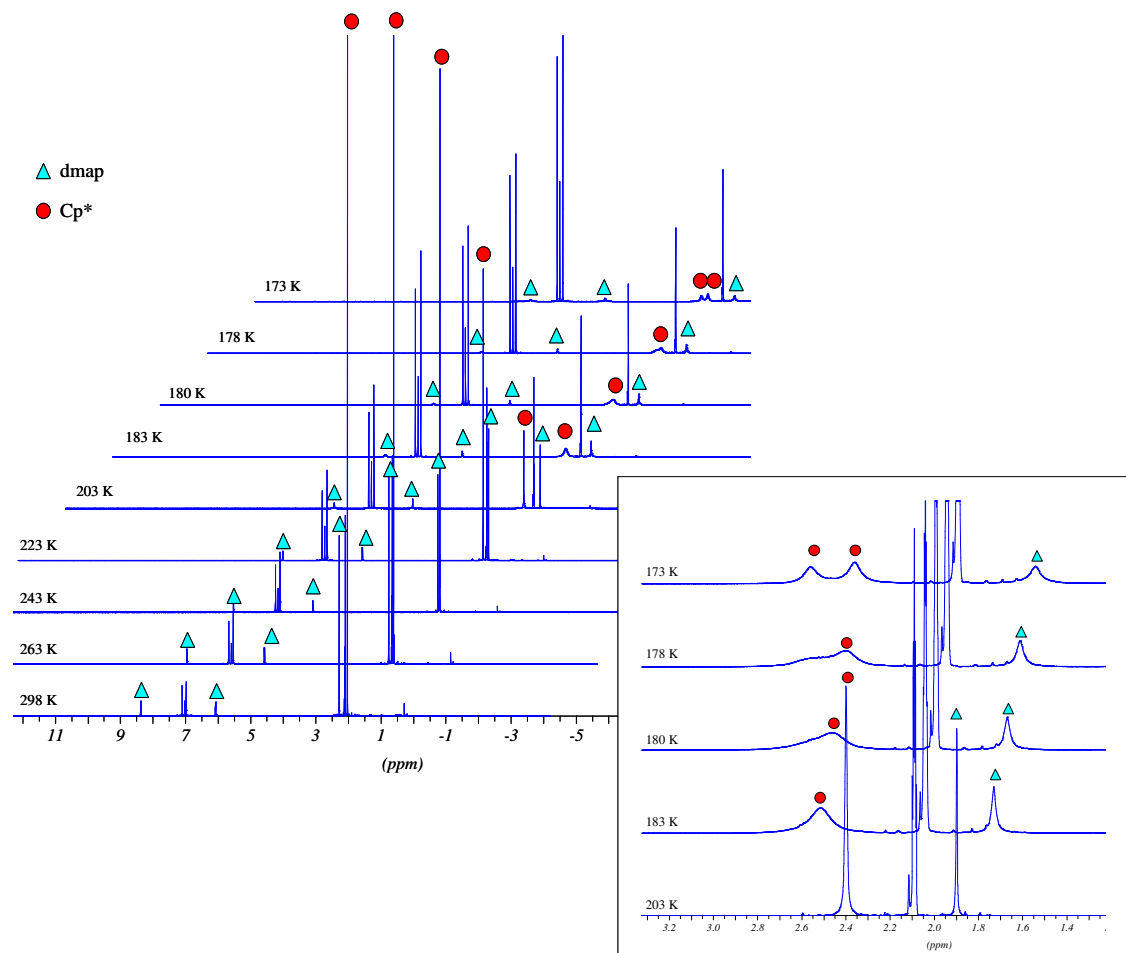


Abbildung 8.4: Temperaturabhängiges ^1H -NMR von **9**

Aus dem temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren kann die Dissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} von **9** in Lösung berechnet werden. Die allgemeine Gleichgewichtskonstante ist wie folgt definiert.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H_{\text{Diss}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S_{\text{Diss}}}{R} \quad (2)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} kann auch in Abhängigkeit der Konzentration der Probe ($[\text{Probe}]$) und dem Molenbruch von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ als freies $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ ausgedrückt werden.

$$K_{eq} = \frac{[Probe] - (\chi_{frei})^2}{(1 - \chi_{frei})} \quad (3)$$

Da die Resonanz der Zn-Cp*-Gruppe des freien $[Cp^*_2Zn_2]$ **3** nahezu temperaturunabhängig ist ($\delta = 1.960$ (298 K); 1.990 (193 K)) und unter der Annahme, dass die 1H -NMR-Verschiebung der Zn-Cp*-Gruppe dem Molenbruch direkt proportional ist, kann χ_{frei} (4) aus den 1H -NMR Verschiebungen der Zn-Cp*-Gruppe bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden.

$$\chi_{frei} = \frac{\delta_{Probe} - \delta_{Koord.}}{\delta_{frei} - \delta_{Koord.}} \quad (4)$$

In Gleichung (4) beschreibt δ_{frei} die chemische Verschiebung des unkomplexierten $[Cp^*_2Zn_2]$, δ_{Probe} wird direkt aus der Messung erhalten und $\delta_{Koord.}$ stellt die "wahre" chemische Verschiebung des $Cp^*_2Zn_2dmap_2$ -Adduktes dar. Die "wahre" chemische Verschiebung wurde durch Messung einer Probe mit einem fünffachen Überschuss an $dmap$ bei -80 °C bestimmt, wobei vorausgesetzt wird, dass unter diesen Bedingungen eine vollständige Koordination des $[Cp^*_2Zn_2]$ **3** vorliegt.

In Tabelle 8.3 sind die chemischen Verschiebungen der temperaturabhängigen 1H -NMR-Messungen und die berechneten thermodynamischen Größen dargestellt.

Tabelle 8.3: Temperaturabhängige 1H -NMR-Verschiebungen und thermodynamische Daten von $[Cp^*_2Zn_2dmap_2]$ **9** in Toluol- d_8

$T[K]$	$1/T [K^{-1}]$	$\delta_{Probe} [ppm]$	χ_{frei}	K_{eq}	$\ln K$
298	3.36E-03	1.962	0.997	5.83E+00	1.763
263	3.80E-03	1.986	0.956	4.12E-01	-0.886
243	4.12E-03	2.082	0.792	6.04E-02	-2.807
223	4.48E-03	2.141	0.692	3.10E-02	-3.473
203	4.93E-03	2.339	0.354	3.89E-03	-5.550
183	5.46E-03	2.505	0.072	1.10E-04	-9.112
$\delta_{Koord.} [ppm]$	$\delta_{frei} [ppm]$	Konz. [mol/l]	$\Delta H_{Diss} [kJ/mol]$		$\Delta S [J/kmol]$
2.547	1.96	0.02	40.4		148.3

Der Tabelle 8.3 können sowohl die Werte für die Dissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} mit $-40.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ als auch die Dissoziationsentropie ΔS mit $148.3 \text{ J kmol}^{-1}$ von **9** in

Lösungen entnommen werden. Die Dissoziationsenthalpie von **8** ist mit $-50.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (vgl. Tabelle 8.1) deutlich größer, was eine größere Basizität von **4** gegenüber **3** belegt.

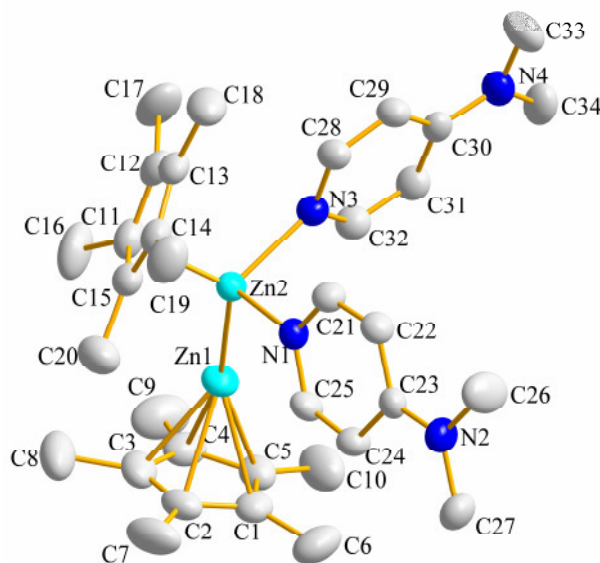


Abbildung 8.5: Darstellung der Molekülstruktur von **9** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

9 kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe P-1 mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Interessanterweise koordinieren die dmap-Moleküle geminal an ein Zn-Zentrum (Zn2), während das zweite Zn-Zentrum (Zn1) nur einen η^5 -gebundenen Cp*-Liganden trägt. Die unterschiedliche Koordination der beiden Zn-Atome wird durch die Bindungslängen vom Cp*-Rest zum Zn-Zentrum bestätigt ($\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Zn1 } 2.033$, $\text{Cp}^*\text{-Zn2 } 2.174(2) \text{ \AA}$). In **9** liegt das Zn1-Atom nicht zentriert über dem Cp*-Rest, dieses führt zu einer größeren Variation der Zn-Cp*-Bindungslängen ($2.300(2)\text{-}2.395(2) \text{ \AA}$) als in **3** ($2.27\text{-}2.30 \text{ \AA}$, berechnet: $2.30 \text{ \AA}^{[114]}$).^[113] Am Zn2-Atom ist neben den zwei dmap-Molekülen noch ein σ -gebundener Cp*-Rest mit einer Bindungslänge von $2.174(2) \text{ \AA}$ (Zn2-C11) vorhanden. Die Abstände zu den restlichen C-Atomen des Cp*-Rings sind deutlich größer (Zn2-C15 $2.696(3)$, Zn2-C12 $2.773(3) \text{ \AA}$). Die Zn1-Zn2 Bindung ist mit $2.418(1) \text{ \AA}$ in **9** aufgrund der Koordinationszahlerhöhung von 2 auf 4 am Zn2 deutlich länger (11 pm) als in **3** ($2.305(3) \text{ \AA}$). Im Vergleich zu anderen bekannten Zn-Zn-Verbindungen ($2.29\text{-}2.35 \text{ \AA}$)^[113, 124, 125, 141, 145-147] ist dies die längste Zn-Zn-Bindung, und nähert sich den Werten der Zn-Zn-Abstände der H-verbrückten Zn-Zn-Verbindungen $[\text{RZn}(\mu\text{-H})_2\text{ZnR}]$ ($\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)_2$): $2.408(1) \text{ \AA}$,^[124] ($\{(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{NC(Me)}\}_2\text{CH}$): $2.451(1) \text{ \AA}$) an.^[117]

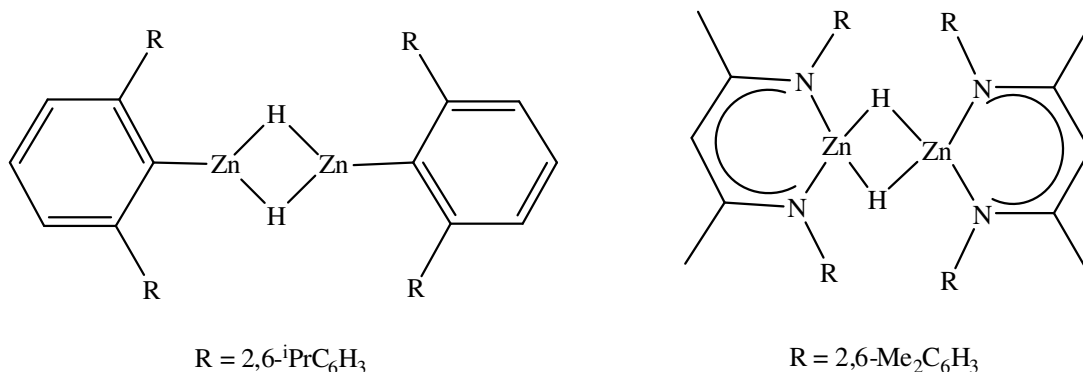


Abbildung 8.6: Strukturen der bekannten Zinkhydridverbindungen des Typs $[\text{RZn}(\mu\text{-H})_2\text{ZnR}]^{[124]}$

Die Zn-N-Abstände in **9** (Zn1-N1: 2.115(2); Zn2-N3: 2.125(2) Å) sind deutlich kleiner als für andere vierfach koordinierte Zn-Atome, die aus der Literatur bekannt sind ($\text{Me}_2\text{Zn}(\text{dmap})_2$: Z-N_{1/2} 2.177(2) Å).^[152] Im Vergleich zu **7** und **8** (**7**: Zn1-N1: 2.019(3); **8**: Zn1-N1 2.024(3) Å) sind die Zn-N-Bindungen in **9** aber deutlich länger. Durch die Koordination von zwei dmap Molekülen verändert sich die nahezu lineare Struktur von **3** ($\text{Cp}^*\text{-Zn1-Zn2}$ 177.4(1)°) zu einer deutlich gewinkelten Struktur ($\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Zn1-Zn2}$ 159.6°, Zn1-Zn2-C11 115.4(1)°), wobei die Abwinklung des σ -gebunden Cp^* -Restes deutlich größer als bei dem η^5 -gebunden Cp^* -Rest ist. Die dmap-Moleküle stehen nahezu orthogonal zueinander, wobei sowohl die N1-Zn2-Zn1 (105.0(1)°) und N3-Zn2-Zn1 (110.1(1)°) als auch die N1-Zn2-C11 (113.9(1)°) und N3-Zn2-C11 (115.0(1)°) - Bindungswinkel signifikant größer als der N1-Zn2-N3-Bindungswinkel (95.3(1)°) sind. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengefasst.

Tabelle 8.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **9**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn1-Zn2	2.418(1)	$\text{C}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Zn1-Zn2}$	159.6
Zn1-C1	2.425(2)	Zn1-Zn2-C11	115.4(1)
Zn1-C2	2.395(2)	N1-Zn2-N3	95.3(1)
Zn1-C3	2.328(2)	N1-Zn2-Zn1	105.0(1)
Zn1-C4	2.300(2)	N3-Zn2-Zn1	110.1(1)
Zn1-C5	2.360(2)	N1-Zn2-C11	113.9(1)
Zn2-C11	2.174(2)	N3-Zn2-C11	115.0(1)
Zn2-N1	2.115(2)		
Zn2-N3	2.125(2)		

Um die außergewöhnliche geminale Koordination der dmap-Moleküle besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.⁵ Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst.

Tabelle 8.5: Ergebnisse der DFT-Berechnungen

	$[Cp^*_2Zn_2]$ 3	$[Cp^*_2Zn_2dmap]$ 9'	$[Cp^*_2Zn_2dmap_2]_{vic.}$ 9''	$[Cp^*_2Zn_2dmap_2]_{gem.}$ 9
Energie [kcal/mol]		-4.6	+2.6	-9.2
Zn-N [Å]		2.28	2.18/2.18	2.18/2.22
Zn-Zn [Å]	2.36	2.37	2.44	2.44

Die Koordination des ersten dmap-Moleküls an **3** unter Bildung von $[Cp^*_2Zn_2dmap]$ **9'** erfolgt exotherm ($-4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), der zweite Schritt zum **9''** hingegen endotherm ($+2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei der Bildung von **9'** bleibt die Zn-Zn-Bindungslänge nahezu konstant (**3**: 2.36 Å und **9'**: 2.37 Å), wobei es aber zu einer Ladungsverschiebung kommt. In **3** tragen beide Zn-Atome eine Ladung von 0.89, während in **9'** das dmap-koordinierte Zn-Atom mit 0.99 elektropositiver als das zweite Zn-Atom (0.76) ist. Vergleicht man den Bildungsprozess mit dem der geminalen Koordination (**9**) wird deutlich, dass die Koordination des zweiten dmap-Moleküls stark exotherm ($-9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) verläuft, womit der gesamte Prozess mit $-13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ signifikant günstiger ist als für die vicinale Koordination mit $-2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. In **9** beträgt die Zn-Zn-Bindungslänge 2.44 Å und stimmt somit sehr gut mit dem experimentell bestimmten Abstand von $2.418(1) \text{ Å}$ überein. Die Zn-Atome tragen eine deutlich unterschiedliche Ladung (Zn1: 0.60; Zn2: 1.15). Die NBO-Analyse⁶ ergibt eine Bindungsordnung von 0.85 (92.9 % s, 7.0 % p, 0.1 % d) und ist somit deutlich kleiner als in **3** (0.93 (96.7 % s, 2.1 % p, 1.2 % d)). Die Abnahme der Bindungsordnung ist auf eine Besetzung des Zn-Zn antibindenden LUMO's zurückzuführen.^[126]

⁵ DFT-Rechnungen wurden mit GAUSSIAN03^[153] durchgeführt. Die Molekülstruktur und die Energie wurden durch eine komplette Energieoptimierung über alle geometrischen Parameter auf dem b3lyp/svp-Niveau (Eingabe: “# b3lyp/svp opt”) berechnet. Die Dichteanalyse wurde mit dem NBO-Modul von GAUSSIAN03^[153] durchgeführt.

⁶ Mit Hilfe der NBO-Analyse (Natural Bond Orbital Analysis) können kanonische (delokalisierte) Molekülorbitale in lokalisierte Bindungen und freie Elektronenpaare transformiert werden.

2008 berichteten JONES *et al.* über verschiedene Lewis Säure-Base-Addukte von Mg-Mg-Verbindungen des Typs $[\text{RMgMgR}]$ ($\text{R} = ((\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr})\text{NCMe})_2\text{CH}$). Erstaunlicherweise bevorzugen in allen Verbindungen die Basen (L) die vicinale Orientierung (Abbildung 6.1).^[91]

8.2 Substitutionsreaktionen

8.2.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ 3 mit MesnacnacH

In der Vergangenheit konnten mit β -Diketiminato-Liganden $\{[\text{RN}(\text{R}')\text{C}]_2\text{CH}\}$ ungewöhnliche niedervalente Verbindungen stabilisiert werden, wie zum Beispiel $\text{Ga}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ ^[154], $\text{Al}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ ^[155] und $\text{In}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ ^[156]. Durch Verwendung von unterschiedlichen Resten (R, R') kann der sterische Anspruch der Liganden eingestellt werden und zudem haben die Liganden die Fähigkeit, sowohl als zweizähniger Chelatligand (η^2) oder auch als einzähniger, verbrückender Ligand (μ - η^1 - η^1) zu fungieren (vgl. Abbildung 8.7).

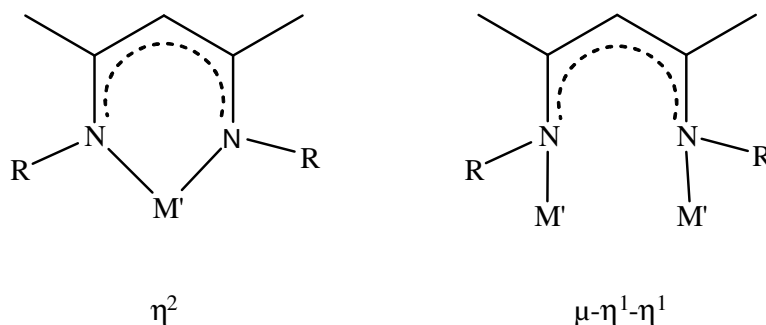
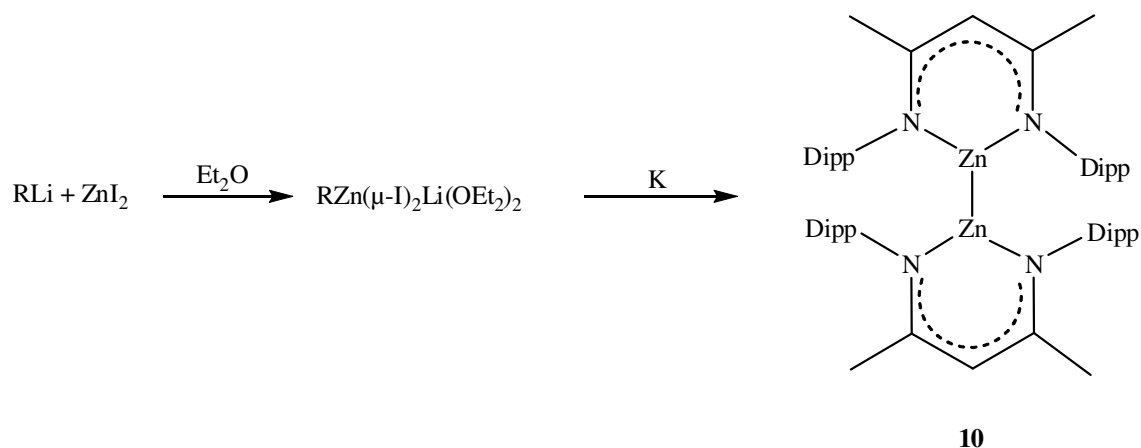
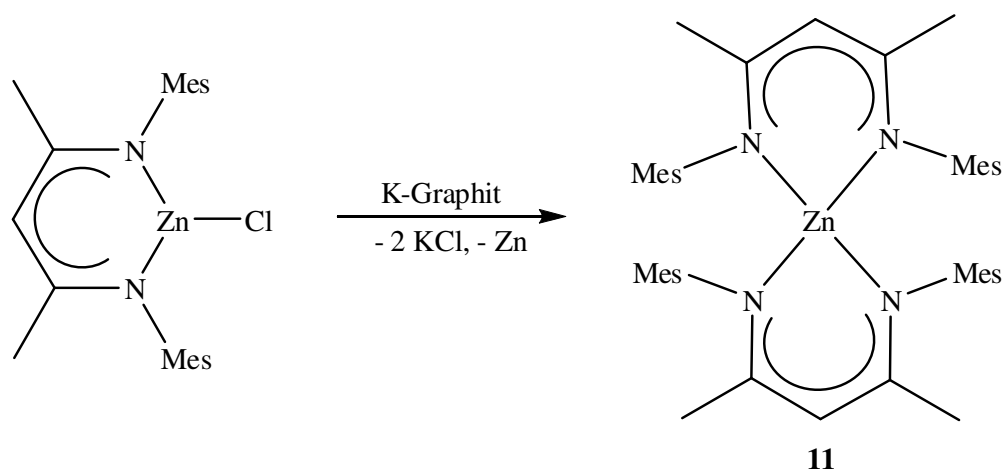


Abbildung 8.7: Koordinationsmodi von β -Diketiminatoliganden

Diketiminatzinkkomplexe (LZnR) ^[157-159] mit den Zn-Atomen in der formalen Oxidationsstufe II fanden bislang Anwendung als aktive Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von cyclischen Estern^[160-166] aber auch in der Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden^[164, 167-169]. ROBINSON *et al.* gelang es erstmals 2005 die niedervalente Zinkverbindung $[\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2]$ **10** mit einem β -Diketiminato-Liganden zu stabilisieren und auch strukturell zu charakterisieren (vgl. Abbildung 8.8).^[145]

Abbildung 8.8: Synthese von [Dippnacnac₂Zn₂] **10**

10 wurde wie alle anderen niedervalenten Zn-Zn-Verbindungen durch Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen erhalten. Dabei wird die halogensubstituierte Verbindung RMX (X = Cl, Br, I; R = organischer, anspruchsvoller Ligand) mit einem Reduktionsmittel wie Na, K, Natriumnaphtalid oder auch Kaliumgraphit umgesetzt. Beim Versuch ausgehend von MesnacnacZnX (X = Cl, I) die niedervalente Spezies [Mesnacnac₂Zn₂] zu synthetisieren, konnte jedoch nur [Mesnacnac₂Zn] **11** erhalten werden.^[170] Bei dieser Reaktion kommt es möglicherweise *in situ* zur Bildung von [Mesnacnac₂Zn₂] **12**, welches dann zu elementarem Zn und **11** disproportioniert (siehe Abbildung 8.9).^[170] Hieraus wird deutlich, dass die Synthese niedervalenter Zn₂-Verbindungen durch Reduktion nicht generell anwendbar ist.

Abbildung 8.9: Synthese von [Mesnacnac₂Zn] **11**

Wir sind an alternativen Synthesewegen zur Darstellung derartiger Verbindungen interessiert und untersuchten daher die Reaktionen von [Cp*₂Zn₂] mit organischen Verbindungen, die über ein saures H-Atom verfügen. Ziel war es, die formal negativ

geladenen Cp*-Liganden durch andere Liganden L zu substituieren, ohne dass die Zn-Zn-Bindung gespalten wird.

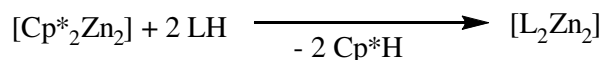


Abbildung 8.10: Möglicher alternativer Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{L}_2\text{Zn}_2]$

Die Reaktion von **3** mit MesnacnacH führt unter Ligandenaustausch zu der neuen Zn-Zn-Verbindung $[\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2]$ **12** (vgl. Abbildung 8.11). **12** wird nach 12h Rühren bei 0 °C als weißer Feststoff erhalten. Im Filtrat werden eindeutig Signale des gebildeten Cp*H identifiziert.^[171]

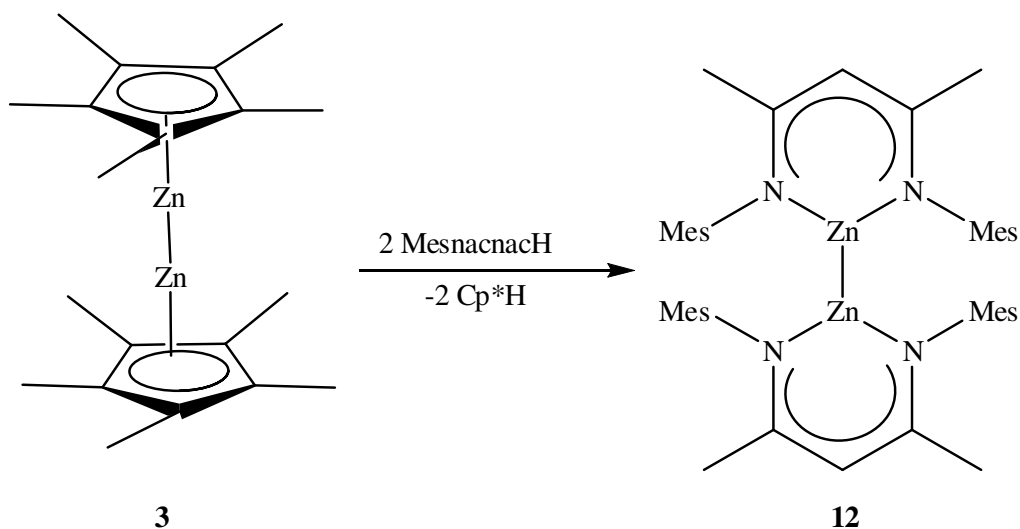


Abbildung 8.11: Synthese von $[\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2]$ **12**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt die erwarteten Signale der Mesnacnac-Gruppe. Signale, die auf die Bildung einer verbrückten Zinkhydrid-Spezies hinweisen, werden nicht beobachtet. Dies wird auch durch das IR-Spektrum bestätigt, welches keine Absorptionsbanden für Zn-H-Gruppen zeigt, die im Bereich von $1600\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ liegen.^[117] Bei der Reaktion wurde keine Disproportionierung zu elementarem Zink und $[\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}]$ **11** beobachtet. Die Resonanzen der organischen Liganden in den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von **12** sind deutlich gegenüber dem Edukt als auch gegenüber **11** verschoben.^[170]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in *n*-Pentan/Toluol bei -30 °C erhalten (siehe Abbildung 8.12).

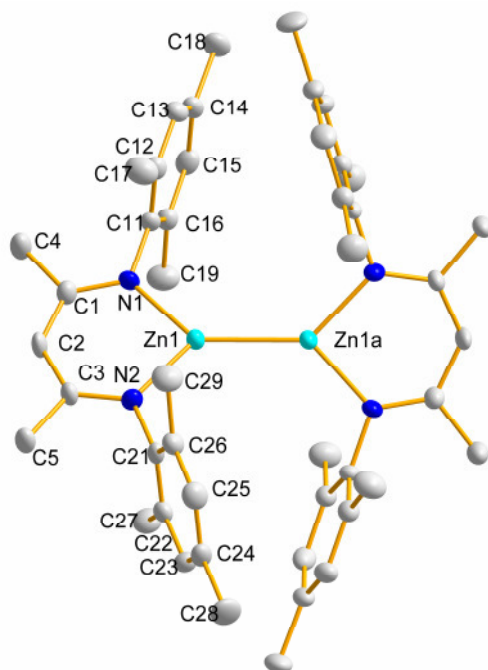


Abbildung 8.12: Darstellung der Molekülstruktur von **12** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

12 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Erstaunlicherweise ist die Zn-Zn-Bindung (2.381(8) Å) etwas länger als im analogen [Dippnacnac₂Zn₂] **10** (2.359(7) Å).^[145] Der Torsionswinkel für **12** (N1-Zn1-Zn1'-N1' = 42.8°) ist deutlich kleiner als in **10** (N1-Zn1-Zn1'-N1' = 86.1°). Die C₃N₂Zn-Ringe in **12** wie auch in **10** sind nahezu planar, wobei die Zn-Atome leicht außerhalb der Ringebene liegen.

Tabelle 8.6: ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

<i>Bindungslängen [Å]</i>			<i>Bindungswinkel [°]</i>		
	12	10 ^[145]		12	10 ^[145]
Zn1-Zn1a	2.381(8)	2.359(7)	N1-Zn1-N2	93.8(2)	93.7(1)
Zn1-N1	2.005(2)	2.005(3)	N1-Zn1-Zn1a	133.0(1)	131.1(9)
Zn1-N2	2.000(3)	2.013(3)	N2-Zn1-Zn1a	133.3(1)	134.1(9)
N1-C1	1.336(4)	1.323(5)			
N1-C11	1.446(4)	1.442(5)			
N2-C3	1.331(4)	1.336(5)			
N2-C21	1.458(4)	1.442(5)			
C1-C2	1.396(8)	1.402(5)			
C2-C3	1.416(4)	1.395(5)			

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **12** wurden DFT-Rechnungen⁷ durchgeführt. Die Reaktion von **3** mit MesnacnacH verläuft exotherm ($-48 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die berechnete Zn-Zn-Bindungslänge beträgt 2.378 \AA und stimmt sowohl mit dem experimentell ermittelten Wert ($2.381(8) \text{ \AA}$) als auch mit dem berechneten Wert für **10** (2.392 \AA) sehr gut überein. Wie in **10** (0.85) tragen die Zn-Atome eine Partialladung von 0.86. Die Zn-Zn-Bindung hat hauptsächlich, genau wie in **10**, s-Charakter (s 94.50 %, p 4.25 %, d 1.29 %).

Um auszuschließen, dass es sich bei **12** um eine hydridverbrückte Spezies handelt, wurde zusätzlich $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ **13** durch Reaktion von MesnacnacZnX (X = Cl, I) mit den Hydridtransfer-Reagentien NaH (a) bzw. $\text{KN}^i\text{PrHBH}_3$ (b) (vgl. Abbildung 8.13) synthetisiert.^[172]

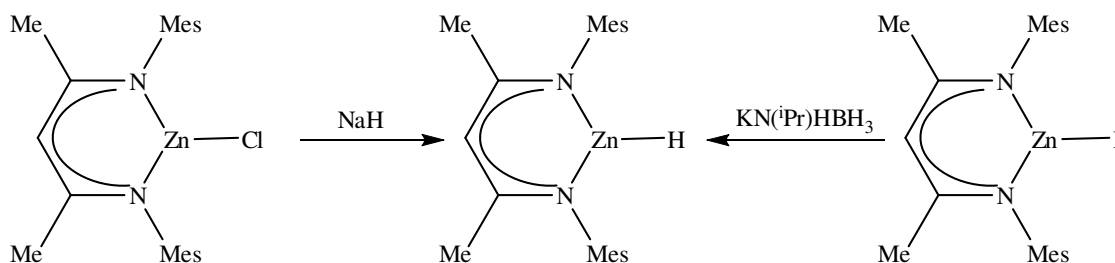


Abbildung 8.13: Synthesewege zur Darstellung von MesnacnacZnH

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** zeigt die erwarteten Signale der Mesnacnac-Gruppe und zusätzlich noch ein scharfes Signal der Zn-H-Gruppe (C_6D_6 , 25°C , $\delta = 4.57$), welches sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Signalen für $[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ ($\text{Mes}'\text{nacnac} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$)^[124] ($\delta = 4.59$), $[\text{Ar}'\text{Zn}(\mu\text{-H})]_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)_2$)^[173] ($\delta = 4.84$) und DippnacnacZnH ^[174] ($\delta = 4.39$) übereinstimmt. Das Zn-H-Signal in THF- d_8 ist zu höherem Feld verschoben ($\delta = 3.39$) und deutet somit auf eine Koordination eines THF-Moleküls an das Zink-Zentrum hin. Temperaturabhängige Studien in Toluol- d_8 zeigen eine starke Verschiebung des Zn-H-Signals, aber kein zusätzliches Signal. Dennoch ist die Bildung eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts, wie es schon bei DippnacnacH ^[174] beobachtet wurde, wahrscheinlich. Dagegen zeigen temperaturabhängige Studien in THF- d_8 nur eine kleine Verschiebung des Zn-H-Signals, was auf eine monomere Struktur, die durch THF stabilisiert ist,

⁷ DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian03[153] durchgeführt. Die Molekülstruktur und die Energie wurden durch eine komplette Energieoptimierung über alle geometrischen Parameter auf dem b3lyp/svp-Niveau (Eingabe: “# b3lyp/svp opt”) erhalten. Die Dichteanalyse wurde mit dem NBO-Modul von Gaussian03[153] durchgeführt.

hindeutet. Mittels PGSE (Pulsed gradient spin echo) Diffusionsmessungen (25 °C) werden hydrodynamische Radien von 4.96 Å (Toluol- d_8) und 5.26 Å (THF- d_8) erhalten. Diese stimmen sehr gut mit dem für das monomere DippnacnacZnH (5.2(1) Å) als auch mit dem für MesnacnacZnMe (4.65 Å, Toluol- d_8), welches in Lösung monomer vorliegt, überein. Diese Studien zeigen deutlich, dass **13** in Lösung eher monomer vorliegt.^[172]

Zwei unabhängige Einkristallstrukturen zeigten die Bildung von zwei polymorphen Formen von **13**.

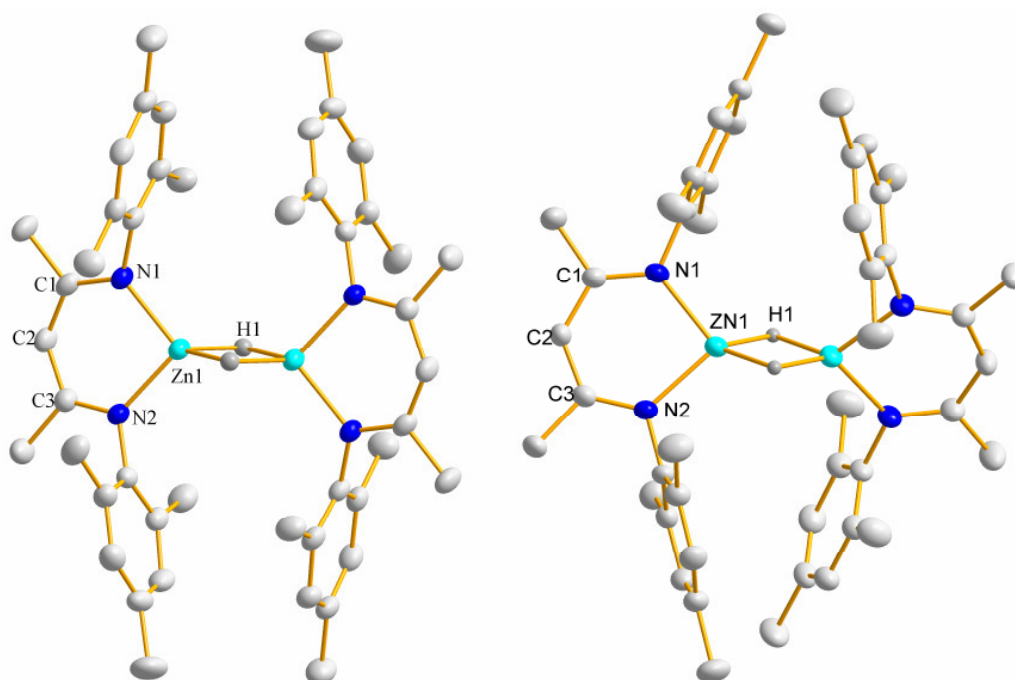


Abbildung 8.14: Darstellung der polymorphen Molekülstrukturen **13a** und **13b** (Zum Teil sind H-Atome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.)

13 kristallisiert entweder in dem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle (**13a**) oder in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle (**13b**). **13b** ist isostrukturell mit **12** (s. o.)^[171] und die verbrückenden H-Atome wurden in der Elektronendichteverteilung lokalisiert. **13a** weist ein Inversionszentrum auf, wohingegen in **13b** eine C_2 -Achse vorhanden ist. In beiden Strukturen sind die C_3N_2Zn -Ringe, wie auch schon für $[Mes'nacnacZn(\mu-H)]_2$ ^[173], DippnacnacZnH^[174], DippnacnacZnN(SiMe₃)₂^[169] und DippnacnacZn($\mu-H$)₂BH₂^[158] nahezu planar. Allerdings unterscheiden sich die Strukturen **13a** und **13b** durch die Koordinationsmodi am Zink-Zentrum. In **13a** nehmen die fast planaren $C(CN)_2Zn_2$ -Ringe eine koplanare

Orientierung ein, wohingegen in **13b** die Ringe, wie in $[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$,^[173] um 42.6° verdreht sind. Dies bestätigen auch die unterschiedlichen Zn-N-Bindungslängen und die nahezu identischen C-N- und C-C-Bindungslängen (vgl. Tabelle 8.7).^[172]

Tabelle 8.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **13a** und **13b**

	Bindungslänge [Å]	
	13a	13b
Zn-Zn	2.471(7)	2.424(5)
Zn-N1	1.971(2)	2.005(2)
Zn-N2	1.975(2)	2.006(2)
C-N1	1.331(4)	1.333(3)
C-N2	1.331(4)	1.332(3)
C-C	1.397(4)	1.409(3)
C-C	1.406(4)	1.401(3)

Die Zn-Zn-Abstände (2.471(7) Å **13a**; 2.424(5) Å **13b**) unterscheiden sich um etwa 0.05 Å und liegen im Bereich literaturbekannter Zn-Zn-Abstände für Hydridverbrückte Spezies (2.409(3) - 2.451(9) Å).^[124, 173] Der Zn-Zn-Abstand von **12** ist deutlich kürzer (2.381(8) Å). Die Zn-H Bindungslängen in **13a** (1.699(3) / 1.798(2) Å) und **13b** (1.79(2) Å) sind mit denen bekannter Dimere vergleichbar ($[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ ^[173]: 1.776 Å; $[\text{Ar}'\text{Zn}(\mu\text{-H})]_2$ ^[124]: 1.67(2) / 1.79(3) Å). In der monomeren DippnacnacZnH-Verbindung^[174] ist die Zn-H-Bindungslänge signifikant kürzer (1.46(2) Å).^[172]

8.2.2 Synthese des basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kations **14**

Beim Versuch, das seit langem gesuchte $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation zu stabilisieren, wollten wir untersuchen, ob dieses mittels Basenstabilisierung zugänglich ist. Diese wurde schon zur Stabilisierung von Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenmetallen, wie z.B. bei $\text{L}:(\text{Cl})\text{Si}-\text{Si}(\text{Cl}):\text{L}$, $\text{L}:\text{Si}=\text{Si}:\text{L}$ ($\text{L} = :\text{C}[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}]_2$)^[83], $\text{R}:(\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H}):\text{R}$ ($\text{R} = :\text{C}\{\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}\}_2$, $:\text{C}\{\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{CH}\}_2$)^[175, 176] als auch bei $[(\text{R}^f\text{O})\text{-}(\text{dipnacnac})\text{GaBi}=\text{BiGa}(\text{dippnacnac})(\text{OR}^f)]$ ($\text{R}^f = \text{SO}_2\text{CF}_3$, C_6F_5 ; $\text{dippnacnac} = \text{CH}[\text{MeC}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]_2$)^[88] verwendet. ROBINSON *et al.* gelang es außerdem $\text{L}:\text{P}:\text{P}:\text{L}$ ($\text{L} = :\text{C}[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}]_2$) zu stabilisieren und zu charakterisieren.^[177] Diese Verbindung enthält eine P-P-Einfachbindung im Gegensatz zu freiem P_2 mit einer P-P-Dreifachbindung.^[177]

1999 wurden von REED *et al.* durch die erfolgreiche Umsetzung eines

Silyliumcarborans $\text{Et}_3\text{Si-Y}$ ($\text{Y} = [\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$) mit einem Überschuss an HCl zu $\text{H}^+[\text{Y}]^-$, die Supersäuren eingeführt. Dabei handelt es sich um Brønsted-Säuren, welche die Acidität reiner Schwefelsäure bei weitem übertreffen und in der Lage sind z. B. Fullerene zu protonieren.^[178]

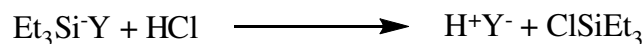


Abbildung 8.15: Synthese der Supersäure nach REED *et al.*^[178]

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **15** ist eine etwas schwächere Brønsted-Säure, welche den Brookharts-Säuren ($[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) ähnelt (siehe Abbildung 8.16).^[179]

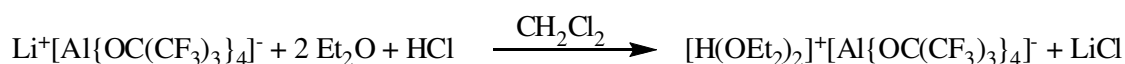


Abbildung 8.16: Synthese von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **15**^[179]

Die geschilderten Anionen zählen zur Klasse der *schwach koordinierenden Anionen* (WCA). Das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion gehört wie das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anionen zu den WCA's der zweiten Generation und sind sterisch wesentlich anspruchsvoller als die WCA's der ersten Generation (z. B. $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{AlX}_4]^-$)^[180], so dass die negative Ladung über eine größere Oberfläche verteilt ist und somit vor elektrophilen Angriffen geschützt ist.^[1]

Wir untersuchten die Reaktion von **9** mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, bei der unter Eliminierung von Cp^*H die neue niedervalente Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ **14** erhalten werden sollte (Abbildung 8.17).^[181]

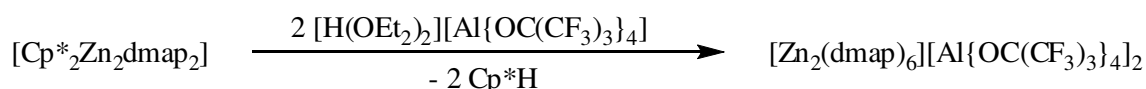


Abbildung 8.17: Synthese des basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kations **14**

Die ^1H -, ^{13}C -, und ^{19}F -NMR-Spektren von **14** zeigen sowohl Signale für die dmap-Gruppen als auch für das Aluminat-Ion, während die Mutterlauge Signale für Cp^*H zeigt. Die IR- und Raman-Spektren von **14** sind sehr komplex und die einzelnen Zuordnungen werden in Tabelle 8.8 zusammengefasst. In Tabelle 8.9 und Tabelle 8.10 sind die experimentellen und berechneten IR- und Raman-Daten zum Vergleich gegenübergestellt.

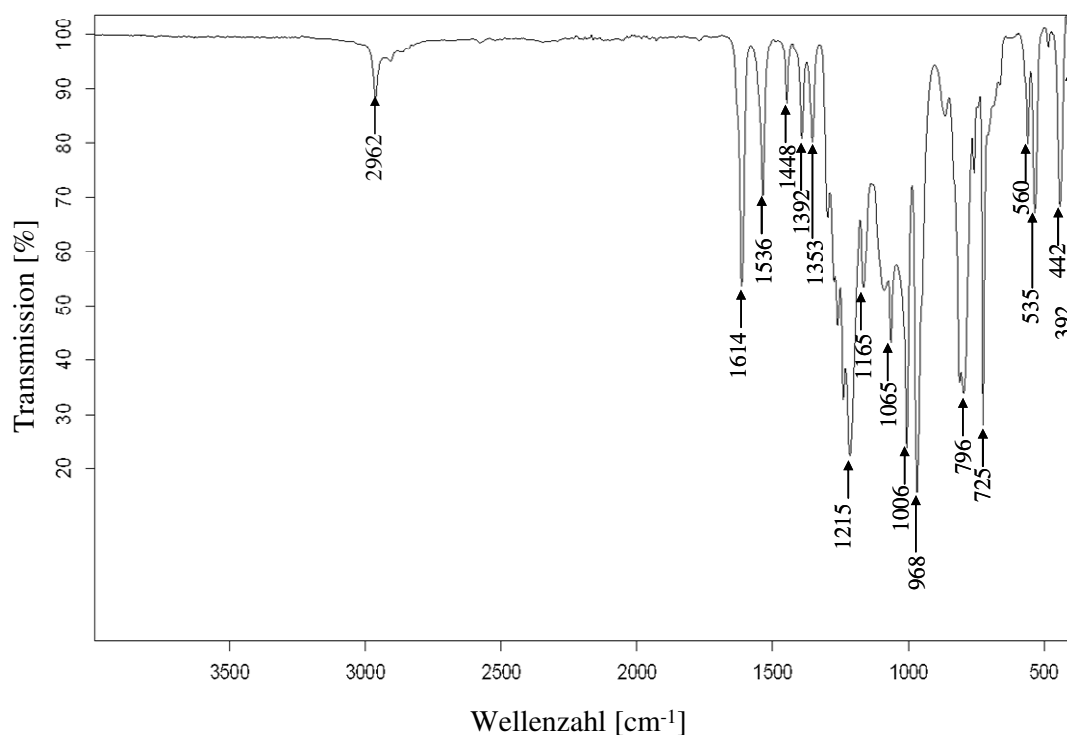


Abbildung 8.18: IR-Spektrum von **14**

Das IR-Spektrum von **14** (vgl. Abbildung 8.18) zeigt charakteristische Banden für das Anion bei 1353, 1260, 1240, 968, 725 und 442 cm⁻¹. Diese stimmen sehr gut mit den experimentellen und berechneten Vergleichswerten überein.^[179] Die Banden 296, 1614, 1536, 1065, 1006 und 811 cm⁻¹ können der Base dmap zugeordnet werden und passen sehr gut zu den berechneten Banden von [Zn₂(dmap)₆]²⁺. Durch einen Vergleich dieser Daten mit experimentellen IR-Spektren von [(dmap)₂ZnCl₂] und [(dmap)₂ZnMe₂], wird die Zuordnung bestätigt.

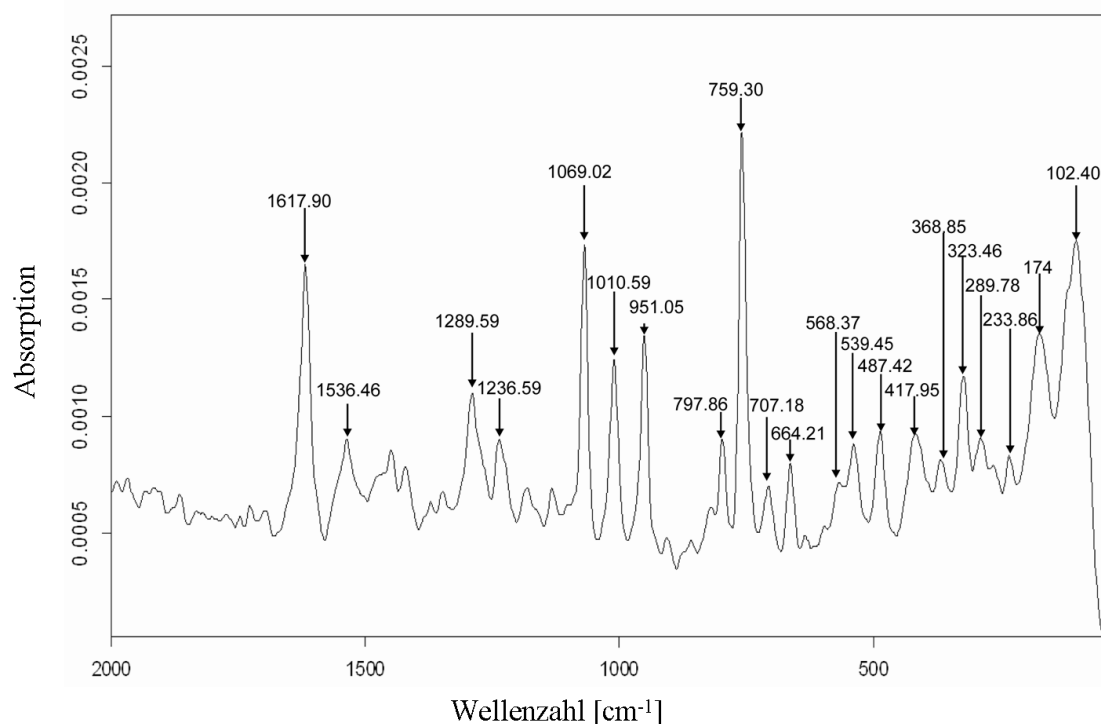


Abbildung 8.19: Raman-Spektrum von **14**

Im Raman-Spektrum von **14** (vgl. Abbildung 8.19) können die Banden 1290, 798, 759, 539 und 323 cm^{-1} eindeutig dem Anion zugeordnet werden und auch dmap-Absorptionen können eindeutig identifiziert werden. Die Bande bei 174 cm^{-1} kann der Zn-Zn-Streckschwingung zugeordnet werden und stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert für **14'** (171 cm^{-1}) überein. Eine Zn/ZnCl₂-Schmelze^[106], die vermutlich Zn₂Cl₂ enthält, zeigt eine Bande bei 175 cm^{-1} . Nach DFT-Rechnungen müsste die Bande für Zn₂Cl₂ bei 194 cm^{-1} liegen. Somit stimmen diese Werte im Rahmen der Genauigkeit gut überein.

Tabelle 8.8: IR- und Raman-Daten von **14**, $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^{2- [179]}$ und dmap im Vergleich

<i>IR [cm⁻¹]</i>			<i>Raman [cm⁻¹]</i>		
14	$[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^{2- [179]}$	dmap	14	$[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^{2- [179]}$	dmap
			3101		
			3068		3086
			3023		3035
2962			2963		2999
			2937		
		2900	2908		2914
		2869	2874		2863
			2822		2811
1614		1597	1618		1590
1536		1516	1536		1524
1447		1443			1448
1392		1375			
1353	1353	1345			
1297	1300		1289	1312	1277
1274	1276	1277		1287	
1260					
1240	1243		1236	1243	1231
1215	1219	1221		1216	
1165					1184
1090		1103			
1065		1067	1069		1065
1006		985	1011		985
968	973	942	951	975	951
865					
811	832	804		828	
796			798	798	
758	756	749	759	744	750
725	727		707		
			664		665
560	572		568	573	
	561			564	
535	537	530	539	537	533
485		479	487		481
442	447		417		403
392	375	402		381	
			369	368	
	329			332	
	314		323	320	
	286		290	289	262
			234	228	
			174		
			102		120
			85		82

Tabelle 8.9: Experimentelle (**14**, dmap, (dmap)₂ZnCl₂, (dmap)₂ZnMe₂) und berechnete ([Zn₂(dmap)₆]²⁺) Raman-Daten [cm⁻¹]

14	dmap	(dmap) ₂ ZnCl ₂	(dmap) ₂ ZnMe ₂	[Zn ₂ (dmap) ₆] ²⁺ berech.
				3148 (s)/3088 (vs)
				3001 (vs)
3101 (w)				2934 (vs)
3068 (w)	3086 (s)	3072 (s)	3088 (s)	
3023 (w)	3035 (w)	3006 (w)	3002 (w)	
2937 (s)				
2908 (vs)	2914 (vs)	2924 (vs)	2915 (vs)	
2875 (s)	2863 (s)	2867 (s)	2879 (vs)	
2822 (vs)	2811 (s)	2819 (s)	2810 (vs)	
1618 (vs)	1590 (vs)	1618 (vs)	1609 (vs)	1638 (s)
1536 (w)	1524 (w)	1541 (s)	1527 (w)	1537 (vw)
	1448 (s)	1447 (s)	1446 (s)	1470 (w)
	1418 (w)	1421 (w)	1417 (w)	1437 (s)
	1377 (w)		1387 (vw)	1376
	1349 (w)	1344 (vw)	1342 (vw)	
1290 (s)	1277 (s)	1297 (s)	1288 (s)	1208 (w)
1237 (w)	1232 (s)	1230 (s)	1228 (s)	
	1184 (w)	1185 (vw)	1182 (w)	1161 (vw)
1069 (s)	1065 (s)	1073 (vs)	1071 (s)	1060 (vw)
1011 (s)	985 (vs)	1017 (s)	1003 (vs)	994 (w)
951 (s)	951 (s)	949 (s)	951 (s)	946 (s)
798 (w)		827 (w)	821 (w)	812 (vw)
759 (vs)	750 (vs)	763 (vs)	759 (vs)	
707 (w)				
664 (w)	665 (s)	662 (w)	665 (ms)	
			583 (w)	
568 (vw)				
539 (w)	533 (w)	550 (vw)	536 (w)	550 (w)
487 (w)	481 (w)	487 (w)	483 (w)	
			459 (vs)	
418 (w)	403 (s)	427 (w)	413 (s)	
370 (vw)				
323 (w)				
290 (vw)	262 (w)	293 (s)		302 (s)
234 (vw)				
174 (s)				
102 (s)	120 (s)	111 (s)	120 (w)	114 (w)
85 (w)	82 (s)		99 (s)	

Tabelle 8.10: Experimentelle (**14**, dmap, (dmap)₂ZnCl₂, (dmap)₂ZnMe₂) und berechnete IR-Daten ([Zn₂(dmap)₆]²⁺ und [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻) [cm⁻¹]

14	dmap	(dmap) ₂ ZnCl ₂	(dmap) ₂ ZnMe ₂	[Zn ₂ (dmap) ₆] ²⁺ berech.	[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ berech.
2962 (ms)		3068 (w)	3055 (w)	2999(w)	
2907 (w)	2900 (ms)	2917 (w)	2903 (s)	2934 (s)	
2865 (w)	2869 (w)		2876 (s)		
2842 (vw)			2805 (s)		
1614 (s)	1597 (s)	1614 (vs)	1606 (vs)	1637 (vs)	
1536 (ms)	1516 (s)	1545 (s)	1530 (s)	1536 (s)	
				1466 (w)	
1448 (w)	1443 (s)	1447 (ms)	1444 (ms)	1434 (w)	
1392 (w)	1375 (s)	1395 (s)	1386 (s)	1378 (w)	
1353 (w)	1343 (w)	1341 (w)	1341 (w)	1344 (vw)	1341 (s)
1297 (ms)		1297 (w)	1286 (vw)	1323 (vw)	
1274 (ms)	1277 (ms)				1276 (ms)
1260 (ms)					1260 (vs)
					1251 (s)
1240 (ms)				1239 (vw)	1236 (vs)
1215 (vs)	1221 (vs)	1225 (vs)	1223 (vs)	1208 (s)	1215 (s)
1165 (ms)			1134 (s)		1138 (w)
1090 (w)	1103 8w)	1116 (w)	1111 (w)	1109 (vw)	
1065 (s)	1067 (ms)	1066 (s)	1066 (s)	1059 (ms)	
				1046 (ms)	
1006 (vs)	985 (s)	1015 (vs)	1001 (vs)	992 (s)	
968 (vs)	942 (w)	948 (w)	949 (s)	946 (w)	961 (s)
865 (vw)					
811 (s)	894 (vs)	817 (vs)	806 (vs)	813 (w)	824 (w)
796 (vs)					
758 (vw)	749 (w)	760 (w)	755 (w)		736 (vw)
725 (vs)			732 (vw)		709 (ms)
			615 (vs)		
560 (w)				548 (vw)	547 (w)
535 (ms)	530 (s)	532 (vs)	529 (vs)	533 (vw)	519 (w)
485 (vw)	479 (w)	485 (vw)	482 (s)	476 (vw)	
442 (ms)			457 (ms)		438 (w)
392 (w)	402 (w)	425 (w)	408 (w)	393 (vw)	427 (w)
					367 (w)
				299 (vw)	302 (w)
					276 (vw)
					192 (vw)

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **14** wurden aus einer Lösung in CH₂Cl₂ nach Lagerung bei -30 °C erhalten.

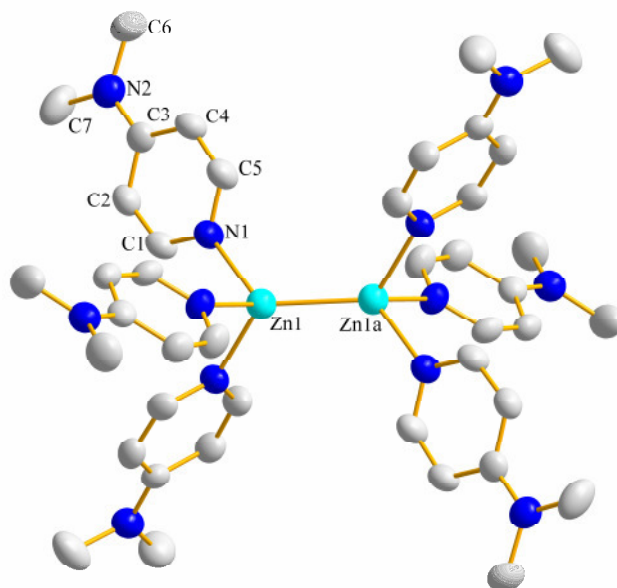


Abbildung 8.20: Darstellung der Molekülstruktur von **14** (H-Atome und [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Ionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

14 kristallisiert im trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe P3 mit einem Molekül pro Elementarzelle. Das basenstabilisierte [Zn₂(dmap)₆]²⁺-Kation ist von zwei [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Ionen umgeben, wobei die Anionen fehlgeordnet sind.⁸ Die Zn-Atome nehmen eine tetraedrische Geometrie ein und die Zn-N-Bindungslängen (2.136(4) Å) sind geringfügig kürzer als in **9** (2.115(2), 2.125(2) Å), während die zentralen Zn-Zn-Bindungen von **9** (2.418(1) Å) und **14** (2.419(1) Å) nahezu identisch sind. Alle anderen bekannten [Zn₂R₂]-Komplexe haben kürzere Zn-Zn-Bindungen (2.29 bis 2.35 Å), mit Ausnahme von [Mes₂nacnac₂Zn₂] **12** (2.381(8) Å) und [Na(THF)₂]₂·[L-Zn-ZnL] (L = [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N(Me)C]₂²⁻: 2.399(6) Å).^[141] In Tabelle 8.11 werden die wichtigsten Strukturparameter von **14** zusammengefasst.

⁸Die Fehlordnung führt zu einer diskusförmigen Elektronendichteverteilung um die Al-O-Bindung. Dies ist ein Hinweis auf eine nicht-lineare Anordnung der Al-O-C Bindungen. Die Fehlordnung konnte nicht eindeutig gelöst werden. Es wird aber vermutet, dass diese auf die C-Atome der CF₃-Gruppen weitergereicht wird, obwohl diese nicht fehlgeordnet erscheinen, während die F-Atome der CF₃-Gruppen ebenfalls fehlgeordnet sind.

Tabelle 8.11: ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **14**

<i>Bindungslänge [\AA]</i>		<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>	
Zn-Zn1a	2.419(2)	N1-Zn1-N2	93.5(2)
Zn1-N1	2.136(4)	N1-Zn1-Zn1'	122.8(1)

DFT-Rechnungen⁹ ergeben eine Gasphasenminimumstruktur **14'** mit einer S_6 -Symmetrie. Die analoge hydridverbrückte Verbindung ist instabil und zerfällt in zwei $[(\text{dmap})_3\text{ZnH}]^+$ -Ionen. Die experimentell ermittelten Zn-Zn- (2.419(2) \AA) und Zn-N- (2.136(4) \AA) Bindungslängen für **14** stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für **14'** (Zn-Zn 2.399 \AA ; Zn-N 2.161 \AA) sowie auch für das basenfreie $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kation (2.46 \AA)^[193] überein. Im Vergleich zur berechneten Zn-Zn-Bindung im $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ (2.331 \AA) ist die Zn-Zn-Bindung in **14** wesentlich länger. Durch DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ in Lösung stabil ist. Die Bildung von zwei Molekülen $[\text{Zn}(\text{dmap})_3]^+$ durch Coulomb-Explosion¹⁰ bei 298.15 K läuft sowohl in der Gasphase ($\Delta H^\circ = 146 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$) als auch in Lösung ($\Delta G^\circ = 183 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich endergonisch ab. Die Zn-Atome tragen eine Ladung von 0.61. Im Vergleich zu **9** passt der Wert sehr gut mit dem für das freie Zn-Atom (0.60) überein. Das dmap-koordinierte Zn-Atom trägt eine deutlich höhere Ladung (1.15). Mit Hilfe der NBO-Analyse konnte eine Bindungsordnung von 0.90 ermittelt werden. Diese liegt somit zwischen der Bindungsordnung von **3** (0.93) und **9** (0.85). Für die Zn-Zn-Bindung wurde hauptsächlich s-Charakter (s 76 %, p 23 %, d <1 %) berechnet.

⁹ Die DFT-Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[182, 183] unter Verwendung der BP86^[184, 185] Dichtefunktion (RI Näherung^[185]) in Kombination mit dem def-SV(P)-Basis-Satz^[186] durchgeführt. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurde das AOFORCE-Modul^[187] verwendet. Thermodynamische Eigenschaften wurden unter Einschluss der Nullpunktsenergie und der thermischen Beiträge zur Enthalpie/Entropie mit dem FREEH TOOL berechnet. Lösungseffekte wurden mit dem COSMO-Modul^[188, 189] berechnet. Die Schwingungsfrequenzen wurden nicht skaliert und eine Dielektrizitätskonstante von 8.93 wurde für Dichlormethan gewählt. Bindungsanalysen und Berechnungen der Atomladungen wurden mit GAUSSIAN03^[153] als Einzelpunktanalysen mit der optimierten BP86/SV(P) Geometrie auf B3LYP^[190-192]/SVP^[186]-Niveau durchgeführt.

¹⁰ Coulomb-Explosion: Dissoziation mehrfach geladener, mehratomiger Kationen in zwei weniger geladene, kleinere Kationen.^[1]

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden niedervalente Zinkverbindungen in Bezug auf ihre Reaktivität untersucht und ein neuer Syntheseweg für niedervalente Zinkverbindungen wurde aufgezeigt.

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ mit dmap wurde erstmalig unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung ein Lewis Säure-Base-Addukt isoliert und strukturell charakterisiert.^[151]

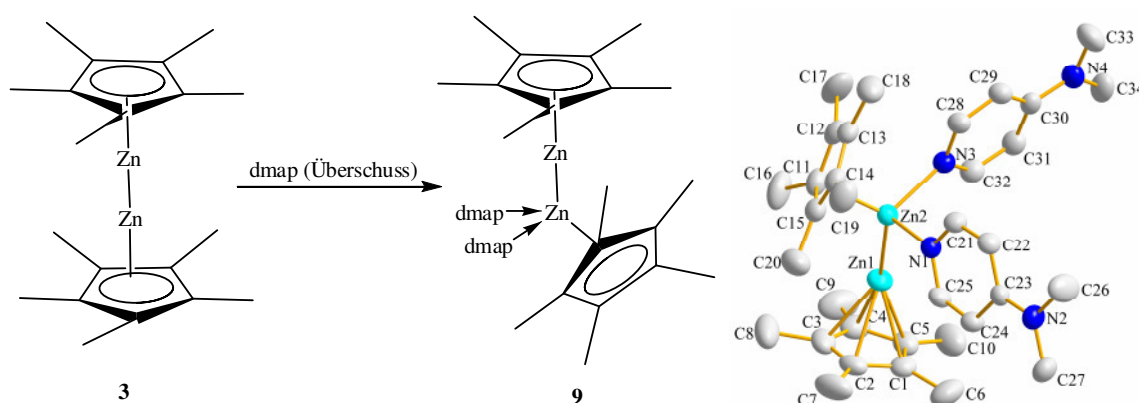


Abbildung 9.1: Synthese und Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ **9**

Besonders hervorzuheben ist die ungewöhnliche geminale Bindungssituation am Zn-Zentrum. Die energetische Bevorzugung der geminalen Koordination konnte durch DFT-Rechnungen bestätigt werden (geminal: $-13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, vicinal: $-2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zum Vergleich wurden zwei Lewis Säure-Base-Addukte von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert.^[151]

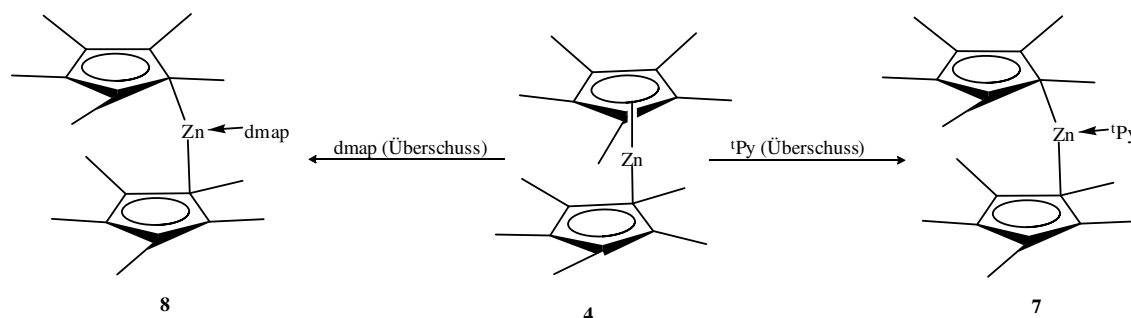


Abbildung 9.2: Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}^t\text{Py}]$ **7** und $[\text{Cp}^*_2\text{Zndmap}]$ **8**

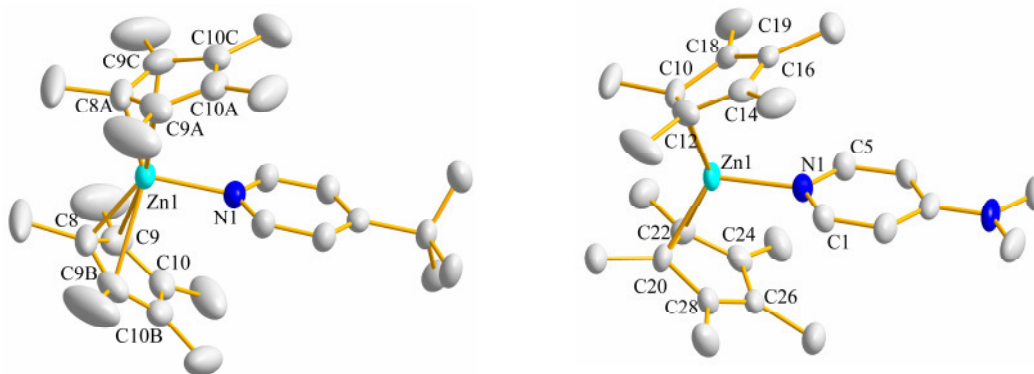


Abbildung 9.3: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}^{\text{I}}\text{Py}]$ **7** und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}^{\text{I}}\text{dmap}]$ **8**

Durch Reaktion von **3** mit der H-aziden Verbindung MesnacnacH wurde eine neue niedervalente Organozinkverbindung **12** dargestellt. Diese Reaktion könnte einen neuen Syntheseweg für diese Klasse von Verbindungen öffnen, die nicht über Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen zugänglich sind.^[171] Neben Reaktionen mit N-H- Funktionen sind auch solche Verbindungen mit P-H-, O-H- oder S-H-Funktionen denkbar.

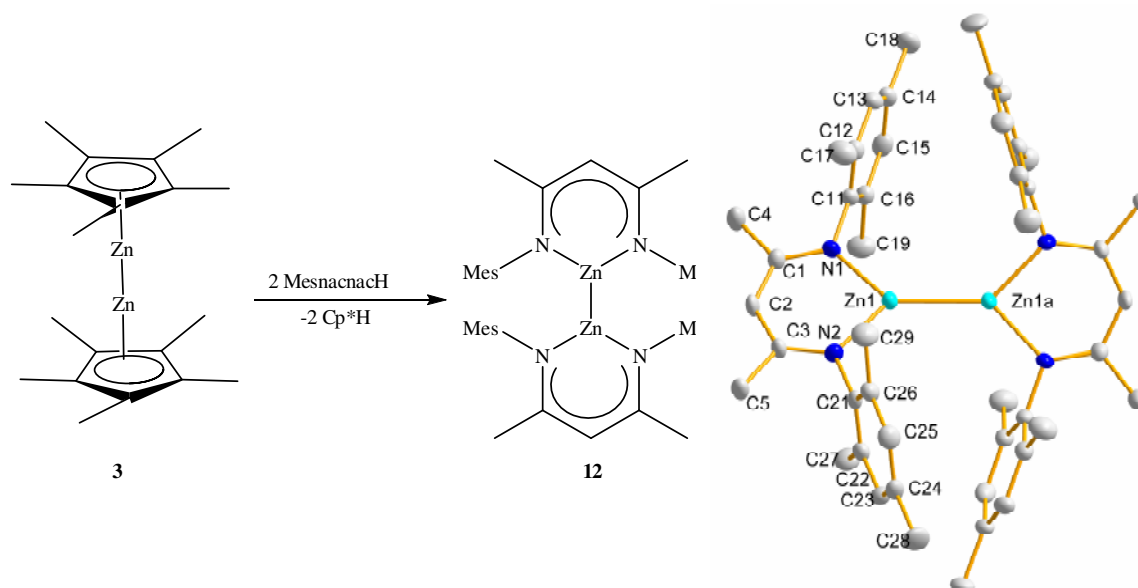
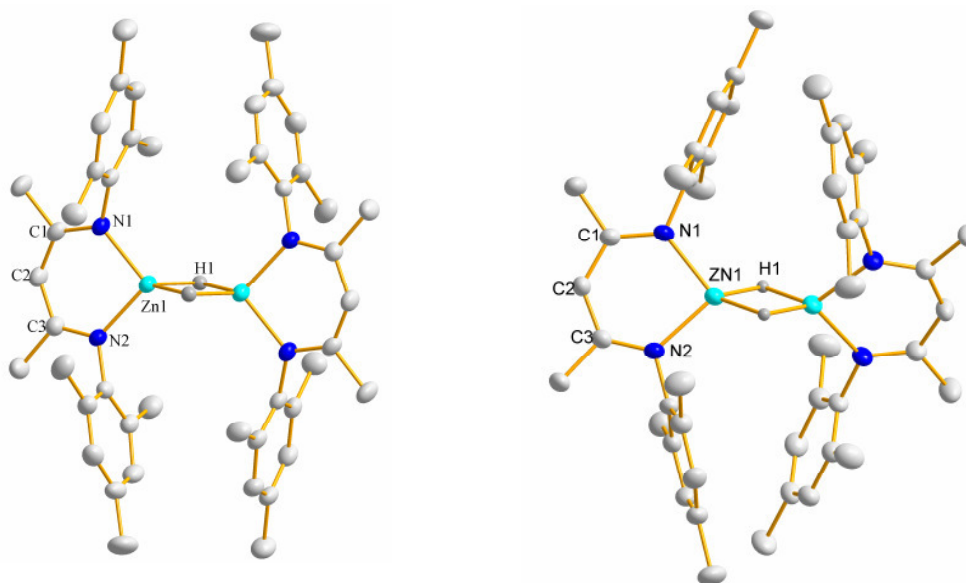
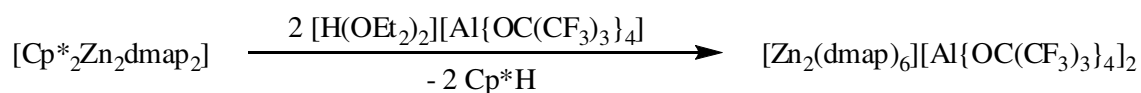
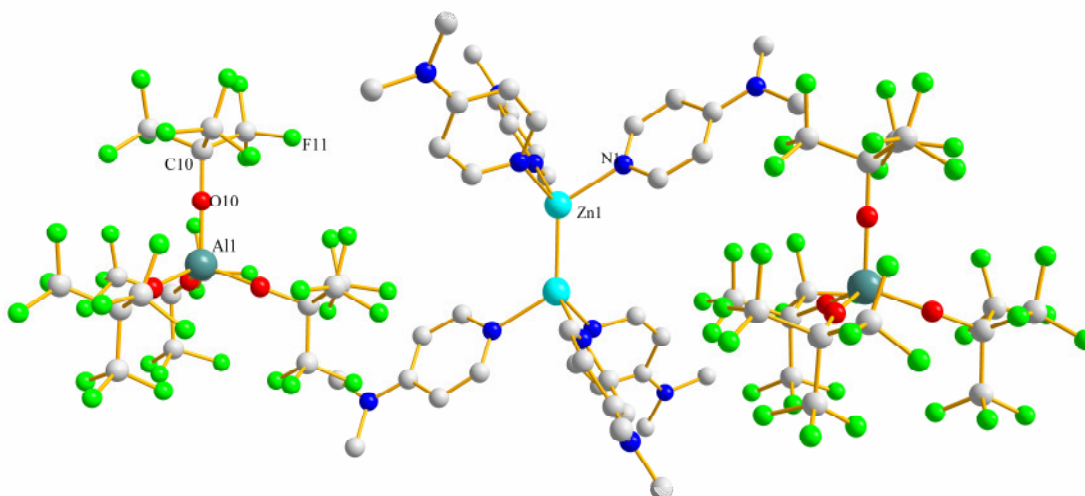


Abbildung 9.4: Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Mesnacac}_2\text{Zn}_2]$ **12**

Die mögliche Bildung einer hydridverbrückten Spezies kann ausgeschlossen werden, wie ein Strukturvergleich mit $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})_2]$ **13** zeigt.^[172]

Abbildung 9.5: Darstellung der Molekülstruktur von [MesnacnacZn(μ-H)]₂ **13**

Durch Reaktion von **9** mit dem Protonierungsreagenz [H(OEt)₂]₂[Al{OC(CF₃)₃}₄] **15** wurde der Komplex [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ **14** erhalten. In **14** wurde erstmalig die basenstabilisierte Form des seit langem gesuchten [Zn₂]²⁺-Kations strukturell charakterisiert.^[181]

Abbildung 9.6: Synthese von [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ **14**Abbildung 9.7: Darstellung der Molekülstruktur von [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ **14**

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass ausgehend von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ **3** neue niedervalente Zinkverbindungen zugänglich sind. Zum einen sind Ligandenaustauschreaktionen ein sehr vielversprechender Weg für die Synthese weiterer neuer Zn-Zn-Verbindungen. Zum anderen ist es möglich, mittels starker Basen Lewis Säure-Base-Addukte herzustellen. Bei geeigneter Basen-Wahl sollte noch eine ganze Reihe weiterer Addukte darstellbar sein.

Das in dieser Arbeit erstmals strukturell charakterisierte $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation bietet für die Zukunft ein großes Potential, sowohl für die Zugänglichkeit neuer basenstabilisierter Verbindungen als auch für Folgereaktionen, um zu einer gänzlich neuen Klasse von niedervalenten Zink-Verbindungen zu gelangen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Arbeitstechniken

Da alle verwendeten Verbindungen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation aufweisen, musste unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter einer Argon-Atmosphäre gearbeitet werden. Dazu wurde die Standard-Schlenktechnik genutzt. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 4.6) wurde über ein Molekularsieb (4 Å), über Sicapent (P₄O₁₀ mit Feuchtigkeitsindikator) und zweimal über 60 °C warmen BTS-Katalysator geleitet. Fast alle verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium-Kalium-Legierung getrocknet, destilliert und anschließend entgast. Ausnahmen bildeten CHCl₃ und CH₂Cl₂, welche über CaH₂ getrocknet und mittels Umlaufdestillation aufgefangen und vor Gebrauch sorgfältig entgast wurden. Die Empfindlichkeit der Verbindungen machte ein Ausheizen der Glasgeräte bei 140 °C, ein Zusammenbau im heißen Zustand und anschließendes Evakuieren und Belüften mit Argon erforderlich. Flüssigkeiten wurden je nach Menge entweder mittels Einwegspritzen oder mittels Umdrücktechnik in die Apparatur überführt. Feststoffe wurden in der Glovebox (Fa. MBRAUN, München) portioniert. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und sorgfältig entgast.

10.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und falls notwendig, destilliert oder durch Sublimation aufgereinigt:

4-Dimethylaminopyridin	dmap	Fa. Acros
Zinkdichlorid	ZnCl ₂	Fa. ABCR
<i>tert.</i> -Butylpyridin	^t Py	Fa. Acros
Antimon(III)-chlorid	SbCl ₃	Fa. Acros
<i>tert.</i> -Butyllithium (1.7 M Lösung in <i>n</i> -Hexan)	^t BuLi	Fa. Acros

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach (z. T. leicht modifizierten) Literaturangaben dargestellt:

Pentamethylcyclopentadien ^[194]	Cp*H
Decamethylyzinkocen ^[195]	[Cp* ₂ Zn]
Decamethyldizinkocen ^[113]	[Cp* ₂ Zn ₂]
2-((2,4,6-Trimethylphenyl)amino)-4-((2,4,6-Trimethylphenyl)imino)pent-2-en ^[196]	Mes ₂ nacnacH
Perfluorierte Alkoxyaluminat-Salz ^[179]	[H(OEt) ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄]
Tetramethyldistiban ^[35]	Et ₄ Sb ₂
Tri- <i>tert.</i> -butylgallan ^[197]	Ga ^t Bu ₃
Tri- <i>tert.</i> -butylgallium-Tetra-Ethyldistiban-Bisaddukt ^[46]	[^t Bu ₃ Ga][Sb ₂ Et ₄]
Diethylstibino-di- <i>tert.</i> -Butylgallan ^[46]	[^t Bu ₂ GaSbEt ₂] ₂

10.3 Analytik

NMR-Spektren wurden mittels eines (Fa.) *Bruker Avance 300* Spektrometers (500 MHz für ¹H, 125 MHz für ¹³C) oder mittels eines *DMX 300* Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen (300 MHz für ¹H, 125 MHz für ¹³C). Verschiebungswerte von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden gegen Resonanzen des jeweiligen Lösungsmittels (Benzol-D₆: δ(¹H) = 7.145, δ(¹³C) = 180.0; Toluol-D₈: δ(¹H) = 2.03, δ(¹³C) = 20.4; Dichlormetan-D₂: δ(¹H) = 5.32, δ(¹³C) = 53.8) als interner Standard angegeben. ¹⁹F-NMR-Spektren wurden indirekt gegen Trichlorfluormethan (δ(¹⁹F) = 0.31) referenziert.

Massenspektren wurden mit einem Finnigen *MAT 8200* und *MAT 95* mittels Elektronenstoßionisation bei 70 eV aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma *Büchi, Flawil/Schweiz* in verschlossenen Kapillaren gemessen. Die Werte sind unkorrigiert.

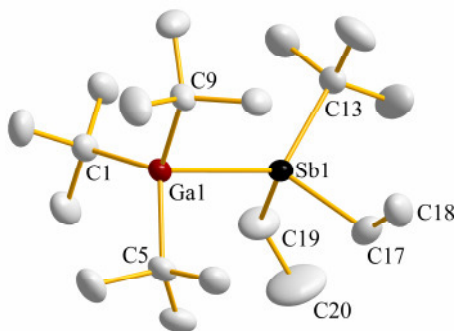
Elementaranalysen wurden mit einem *400 CHN Elemental Analyzer* der Fa. Perkin Elmer durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem *Bruker-AXS SMART APEX CCD* durchgeführt (MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å; T = 203(2) **2**, 153(2) K **3**). Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97)^[198] und anschließend mit allen unabhängigen Strukturfaktoren (F²) verfeinert (SHELXL-97).^[199] Alle nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome mittels eines Reitermodells.

IR-Spektren wurden mit einem Alpha FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

10.4 Synthese von GaSb-Verbindungen

10.4.1 Synthese von [^tBu₃GaSb(Et₂)^tBu] 1



Ansatz:

Sb₂Et₄ 0.54 g = 1.5 mmol

^tBu₃Ga 0.72 g = 3.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von Sb₂Et₄ und ^tBu₃Ga in 30 mL Hexan wird für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann für 12 h bei -30 °C gelagert. Der resultierende farblose Niederschlag ([^tBu₂GaSbEt₂]₂) wird durch Filtration entfernt und das Filtrat auf 5 mL eingengt. Nach 12 h Lagerung bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

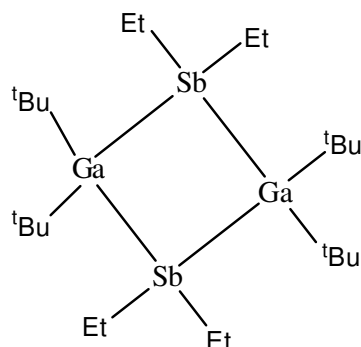
Ausbeute: 0.56 g (78 %)

Schmelzpunkt: 65 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.13 (s, 9 H, (CH₃)₃CSb), 1.19 - 1.28 (m, 10 H, CH₃CH₂Sb), 1.24 (s, 27 H, (CH₃)₃CGa).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 7.4 (CH₃CH₂Sb), 12.0 (CH₃CH₂Sb), 29.3 ((CH₃)₃CGa), 30.4 ((CH₃)₃CSb), 31.6 ((CH₃)₃CGa).

10.4.2 Synthese von $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ 2



Ansatz:

Sb_2Et_4 0.36 g = 1.0 mmol

$\text{}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ 0.35 g = 1.5 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von Sb_2Et_4 und $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ in 10 mL Hexan wird für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann für 12 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der resultierende farblose Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und aus *n*-Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

Analytik:

Ausbeute: 0.57 g (78 %)

Schmelzpunkt: $175\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.28$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Sb}$), 1.94 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 8 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Sb}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 1.2$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Sb}$), 14.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Sb}$), 28.6 ($(\text{CH}_3)_3\text{CGa}$), 32.4 ($(\text{CH}_3)_3\text{CGa}$).

10.4.3 Synthese von GaSb-Filmen mittels MOCVD

Single-Source-Precursor: $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ **2**

Durchführung:

Die CVD-Studien wurden in einem Cold-Wall-HV-MOCVD-Reaktor bei einem Arbeitsdruck von 5×10^{-5} mbar in einem Temperaturbereich von 350 bis 550 °C ohne Trägergas durchgeführt. Die verwendeten Si(100)-Substrate wurden vor der Abscheidung mit Ethanol entfettet, mit destilliertem Wasser abgespült und 1 min mit HF geätzt. Nach dem Ätzen wurden diese erneut mit destilliertem Wasser abgespült. Der Reaktor wurde anschließend mit den vorbereiteten Substraten beladen und auf 500 °C erhitzt. Der Precursor **2** (0.2 g) wurde in das Precursorschiffchen gefüllt und an dem Reaktor angebracht. Mit Hilfe der Schubstange konnte nach Erreichen der Abscheidetemperatur am Substrateizer der Precursor in den Reaktor geschoben werden und der Verdampfer auf die Verdampfertemperatur von 120 °C gebracht werden. **2** sublimiert bei 10^{-2} mbar und 125 °C ohne Zersetzung.^[50] Nach 30 min ist die Abscheidung abgeschlossen und der gesamte Reaktor wurde nach dem Entfernen des Precursorschiffchens aus der Reaktionskammer auf RT abgekühlt.

Analytik:

XRD: Die Messungen wurden mit einem Philips 1050 Diffraktometer durchgeführt, wobei mit Röntgenstrahlung $\text{CuK}\alpha$ gearbeitet wurde.

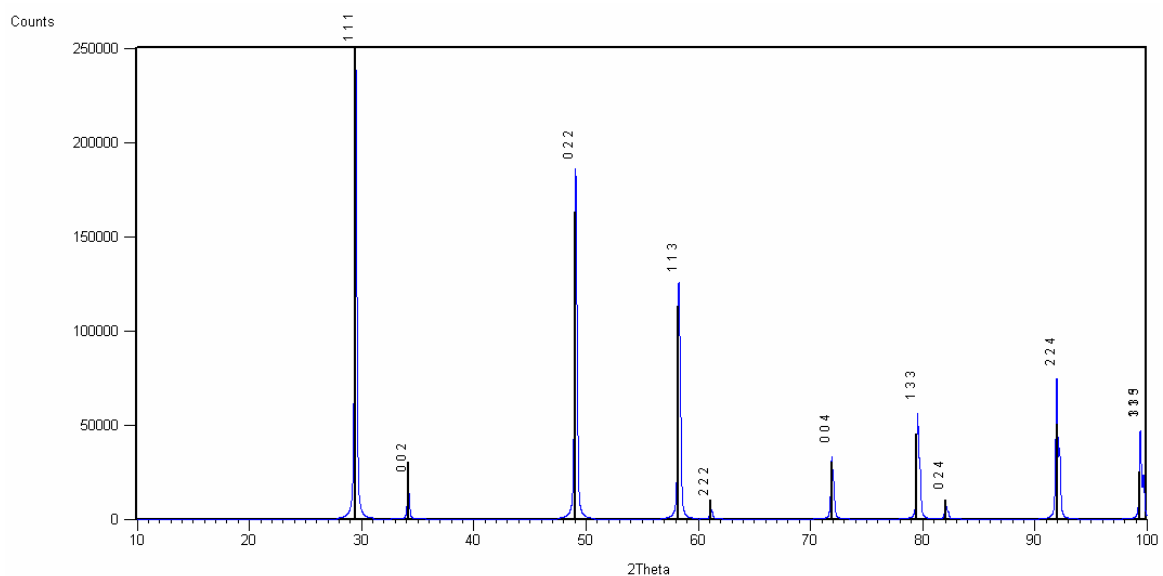


Abbildung 10.1: Indiziertes Pulverdiffraktogramm von GaSb (JCPDS 070215)

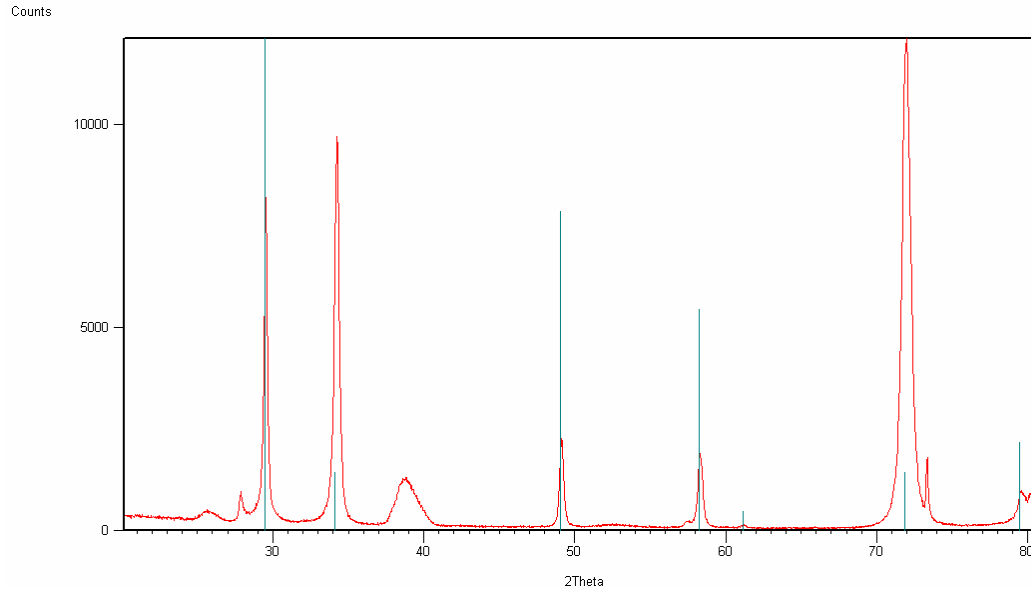


Abbildung 10.2: Pulverdiffraktogramm von einem GaSb-Film abgeschieden bei 425 °C auf einem Si(100)-Substrat (120°-Orientierung); grün: JCPDS 070215

Die XRD-Messung zeigt, dass es sich um kristallines, kubisches GaSb (Sphalerittyp) handelt. Die charakteristischen Reflexe des GaSb stimmen sehr gut mit den Reflexen aus der Datenbank (JCPDS 070215; grün) überein.

REM: Die Aufnahmen wurden mit einem Philips XL20(W-Filament) aufgenommen, welches mit einem EDX (Noran Voyager, Si(L)) ausgestattet war. Die Sb-L und Ga-K Linien wurden für die Bewertung der EDX-Daten verwendet. Das Sb/Ga Verhältnis wurde durch Benutzung der Cliff-Lorrimer Methode, wobei die k-Faktoren von der Kalibrierung des EDX-Systems mit zertifiziertem GaSb (Fa. Aldrich) erhalten wurden, bestimmt.^[50]

Tabelle 10.1: Ausgewählte EDX-Daten für GaSb-Filme auf Si(100) und Si(O₂)

<i>Substrat</i>	<i>Temperatur [°]</i>	<i>Ga [%]</i>	<i>Sb [%]</i>
Si(100)	400	49.7	50.3
Si(100)	450	49.1	50.1
Si(100)	475	49.7	50.3
SiO ₂	450	67.9	32.1
SiO ₂	475	67.8	32.2

AFM: Die Messungen wurden an einem Pico SPM 1 (Molecular Imaging Corp., Santa Barbara, CA) unter Verwendung eines BS-Cont Al Kantilever des Budgetsensors mit einer Kraftkonstante von 0.2 N/m bei RT durchgeführt.

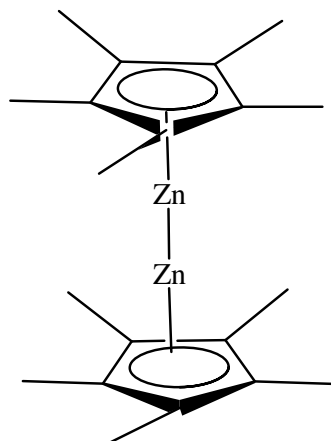
AES: Die Messungen wurden bei RT in einer Standard UHV-Kammer mit einem Basisdruck von etwa 10^{-9} mbar durchgeführt. Durch Sputtern mit Argonionen (Strahlenergie: 2 keV, Stromstärke 5 μ A) für 2 min wurde die Oberfläche gereinigt.

TEM: Die Aufnahmen wurden mit einem Philips CM30ST (LaB₆-Kathode) mit 300 keV durchgeführt.

Schichtdicke: Messungen wurden mit einem α -Stepper (200) der Fa. Tencor durchgeführt.

10.5 Synthese von Zinkverbindungen

10.5.1 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ 3



Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$	3.00 g = 9.0 mmol
ZnCl_2	1.20 g = 9.0 mmol
KH	0.72 g = 18.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$, ZnCl_2 und KH in 100 mL THF wird für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 0 °C im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Pentan (0 °C) suspendiert und für 1 h bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das klare Filtrat auf 25 mL eingengt. Nach 24 h Lagerung bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

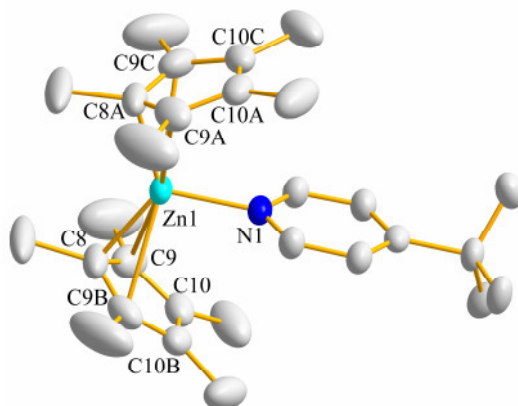
Ausbeute: 1.60 g (53 %)

Schmelzpunkt: 160 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.03 (s, 30 H, C_5Me_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 10.0 (C_5Me_5), 108.8 (C_5Me_5).

10.5.2 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}^t\text{Py}]$ 7



Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ 0.20 g = 0.5 mmol

^tPy 0.14 g = 1.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ in 10 mL Toluol wird mit ^tPy versetzt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

Ausbeute: 0.13 g (55 %)

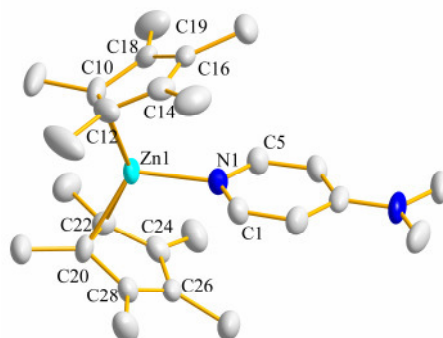
Schmelzpunkt: $107\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 0.96 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.91 (s, 30 H, C_5Me_5), 6.54 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2 H, C(3)H), 7.60 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2 H, C(2)H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ = 11.5 (C_5Me_5), 30.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 105.3 (C(3)), 112.9 (C_5Me_5), 119.9 (C(2)), 148.5 (C(4)).

IR (Nujol): ν [cm^{-1}] = 2959, 2904, 2849.02, 1615, 1420, 1370, 1315, 1260, 1229, 1077, 1023, 937, 793, 580, 410.

10.5.3 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})]$ 8



Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ 0.67 g = 2.0 mmol

dmap 0.48 g = 4.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ und dmap in 15 mL *n*-Hexan wird unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 36 h werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

Ausbeute: 0.49 g (55 %)

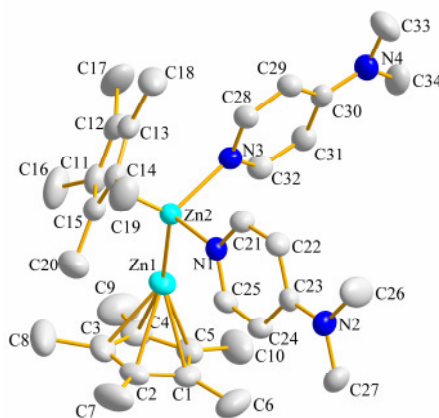
Schmelzpunkt: $205\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 1.99 (s, 6 H, NMe_2), 2.08 (s, 30 H, C_5Me_5), 5.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 2 H, C(3)H), 7.22 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 2 H, C(2)H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ = 12.3 (C_5Me_5), 38.3 (NMe_2), 105.3 (C(3)), 114.1 (C_5Me_5), 147.5 (C(2)), 154.5 (C(4)).

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] = 2923, 1623, 1546, 1440, 1390, 1261, 1228, 1075, 1021, 801, 604.

10.5.4 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ 9



Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ 0.20 g = 0.5 mmol
 dmap 0.24 g = 2.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ in 5 mL *n*-Pentan wird bei 0 °C mit einer Lösung von dmap in 5 mL Toluol versetzt, und 2 h bei -25 °C gerührt, mit weiteren 5 mL Toluol versetzt und anschließend bei -25 °C gelagert. Nach 7 Tagen werden hellgelbe Kristalle erhalten.

Analytik:

Ausbeute: 0.19 g (60 %)

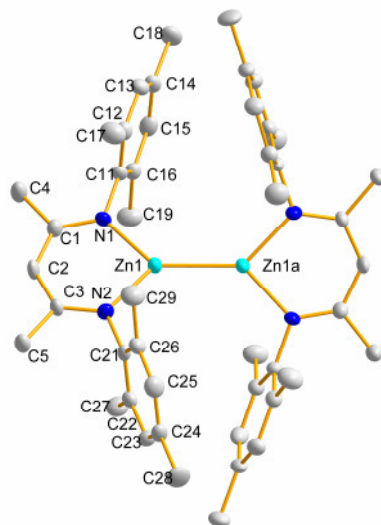
Schmelzpunkt: 105 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.03 (s, 30 H, C_5Me_5), 2.20 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)$), 6.09 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.25 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 1,6 Hz, 4 H, C(3)-H), 8.46 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.25 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 4 H, C(2)-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ = 10.4 (C_5Me_5), 38.3 (NMe_2), 106.8 (C(3)), 109.0 (C_5Me_5), 150.5 (C(2)), 154.3 (C(4)).

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] = 2853, 1611, 1462, 1377, 1224, 1013, 802.

10.5.5 Synthese von [Mesnacnac₂Zn₂] 12



Ansatz:

[Cp*₂Zn₂] 0.20 g = 0.5 mmol

MesnacnacH 0.32 g = 1.0 mmol

Durchführung:

MesnacnacH wird in 5 mL *n*-Pentan gelöst und bei 0 °C zu einer Lösung aus [Cp*₂Zn₂] in 10 mL *n*-Pentan gegeben und für 2 h bei -4 °C gerührt. Der resultierende farblose Niederschlag wird abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

Ausbeute: 0.13 g (40 %)

Schmelzpunkt: 240 °C

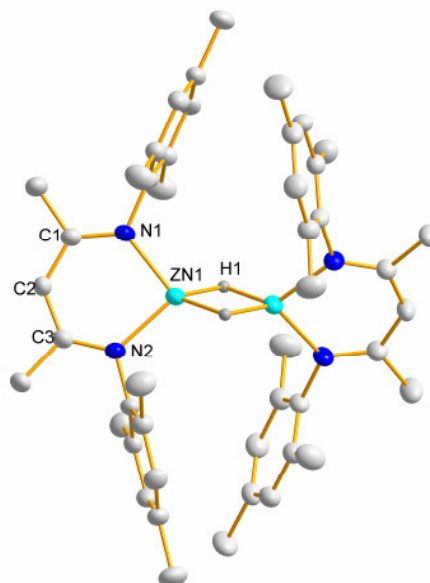
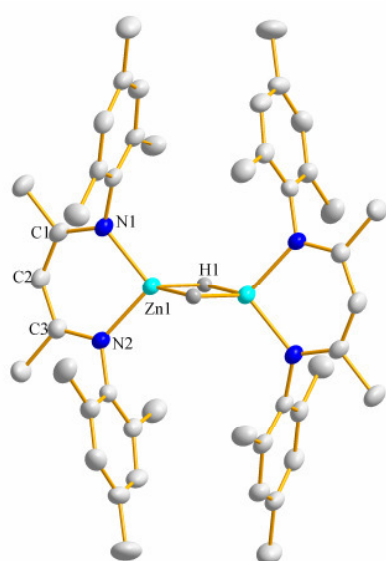
Elementaranalyse: C₄₆H₅₈N₄Zn₂ (797.73 g/mol), gefunden (berechnet): H, 7.21 (7.33); C, 69.07 (69.26); N, 6.94 (7.02).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.55 (s, 6 H, CMe), 1.84 (s, 12 H, α *o*-H), 2.29 (s, 6H, α *p*-H), 4.86 (s, 1 H, CH), 6.89 (s, 4H, *m*-H).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 19.2 (α *o*-C), 21.1 (α *p*-C), 22.6 (CCH₃), 95.5 (CH), 129.0 (*m*-C), 131.3 (*o*-C), 132.8 (*p*-C), 146.7 (CN), 64.7 (CCH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2905, 1532, 1450, 1386, 1259, 1200, 1146, 1013, 852, 800, 741, 567, 497, 388.

10.5.6 Synthese von $[\text{MesnacnacZnH}]_2$ 13



Variante A:

Ansatz:

MesnacnacZnCl 2.16 g = 5.0 mmol
NaH 0.28 g = 12.5 mmol

Durchführung:

Eine Suspension von MesnacnacZnCl und NaH in 50 mL THF wird für 3 d bei RT gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Das klare Filtrat wird auf 5 mL eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Nach 48 h werden farblose Kristalle erhalten.

Variante B:

Ansatz:

MesnacnacZnI 1.05 g = 2.0 mmol
 $\text{KNH}(\text{}^i\text{Pr})\text{HBH}_3$ 2.40 g = 2.2 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $\text{KNH}(\text{}^i\text{Pr})\text{HBH}_3$ in 30 mL THF wird zu einer Lösung von MesnacnacZnI in 30 mL THF gegeben. Die Lösung wird für 2 h bei RT gerührt und

anschließend das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und filtriert. Das klare Filtrat wird auf 5 mL eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 48 h werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik:

Ausbeute: Variante A: 0.83 g (43 %); Variante B: 0.58 g (75 %)

Schmelzpunkt: 220 °C

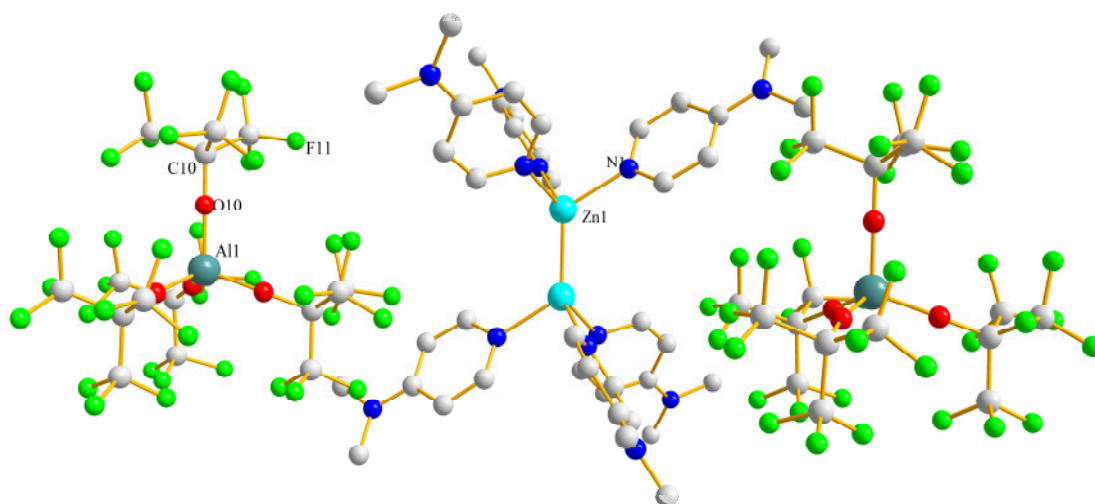
Elementaranalyse: C₄₆H₆₀N₄Zn₂ (799.7 g/mol): gefunden (berechnet): C 68.91 (69.09), H 7.60 (7.56), N 7.60 (7.01); C₄₆H₅₈N₄Zn₂ (797.7 g/mol), gefunden (berechnet): H, 7.21 (7.33); C, 69.07 (69.26); N, 6.94 (7.02).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.55 (s, 6 H, CMe), 1.84 (s, 12 H, α *o*-H), 2.29 (s, 6H, α *p*-H), 4.86 (s, 1 H, CH), 6.89 (s, 4H, *m*-H).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 19.2 (α *o*-C), 21.1 (α *p*-C), 22.6 (CCH₃), 95.5 (CH), 129.0 (*m*-C), 131.3 (*o*-C), 132.8 (*p*-C), 146.7 (CN), 64.7 (CCH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2905, 1532, 1450, 1386, 1259, 1200, 1146, 1013, 852, 800, 741, 567, 497, 388

10.5.7 Synthese von $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ 14



Variante A:

Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ 0.16 g = 0.25 mmol

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ 0.42 g = 0.5 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in 10 mL CH_2Cl_2 wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt und 15 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Farblose Kristalle werden nach Lagerung für 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Variante B:

Ansatz:

$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ 0.16 g = 0.25 mmol

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ 0.42 g = 0.5 mmol

dmap 0.12 g = 1.0 mmol

Durchführung:

Eine Lösung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in 10 mL CH_2Cl_2 wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine kalte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) dmap-Lösung in 20 ml CH_2Cl_2 zugegeben und weitere 15 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die resultierende Lösung wird eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Farblose Kristalle werden nach 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Analytik:

Ausbeute: Variante A: 0.20 g (28 %); Variante B: 0.46 g (64 %)

Schmelzpunkt: $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.08$ (s, 6 H, NMe_2), 6.61 (m, AA'XX', 4 H, C3-H), 7.89 (m, 2 H, C2-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): $\delta = 39.5$ (NMe_2), 107.8 (C3), 121.6 (m, $^1\text{J}_{\text{C,F}} = 293.51$ Hz), 147.9 (C2), 156.2 (C4).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2): $\delta = -75.8$.

IR: ν [cm^{-1}] = 1353, 1260, 1240, 968, 725, 442 ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$), 2962, 1614, 1536, 1065, 1006, 811 ($[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$).

Raman: ν [cm^{-1}] = 1290, 798, 759, 539, 323 ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$); 174 (Zn-Zn).

11 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [2] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, 9 ed., Thieme Verlag, **1995**.
- [3] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Vol. 3. Auflage, Springer-Verlag **2005**.
- [4] D. R. Linde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 89. Auflage, Taylor & Francis, **2008**.
- [5] J. M. McChensy, J. Haigh, I. M. Dharmadsa, D. J. Mowthrope, *Opt. Mater.* **1996**, 6, 63.
- [6] S. Montanari, *Herstellung und Charakterisierung planarer Gunn-Dioden für monolithisch integrierte Mikrowellen-Oszillatoren*, Forschungszentrum Jülich (ISGI), **2005**.
- [7] W. S. Rees, *CVD of nonmetals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [8] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [9] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Vol. 2nd, Revised and Updated Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [10] L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith, *Chemistry of Advanced Materials - An Overview*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [11] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 12, 156.
- [12] R. A. Fischer, *Chem. in unserer Zeit* **1995**, 29, 141.
- [13] A. C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 101.
- [14] A. Aardvark, N. J. Mason, P. J. Walker, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **1997**, 35, 207.
- [15] J. S. Foord, F. P. Howard, G. S. McGrady, G. J. Davies, *J. Crystal Growth* **1998**, 188, 144.
- [16] J. Shin, A. Verma, G. B. Stringfellow, R. W. Gedridge, *J. Crystal Growth* **1995**, 151, 1.
- [17] A. Subekti, E. M. Goldys, T. L. Tansley, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 537.
- [18] C. A. Wang, S. Salim, K. F. Jensen, A. C. Jones, *J. Crystal Growth* **1997**, 170, 55.
- [19] J. S. Foord, F. P. Howard, G. J. Davies, *J. Crystal Growth* **1998**, 188, 159.
- [20] Y. S. Chun, G. B. Stringfellow, R. W. Gedridge, *J. Electron. Mater.* **1996**, 25, 1539.
- [21] J. Shin, A. Verma, G. B. Stringfellow, R. W. Gedridge, *J. Crystal Growth* **1994**, 143, 15.
- [22] R. M. Biefeld, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, *J. Crystal Growth* **1997**, 174, 593.
- [23] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1235; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 1208.
- [24] S. Schulz, *Structure and Bonding - Synthesis, Structure and Reactivity of Group 13/15 Compounds Containing the Heavier Elements of Group 15, Sb and Bi*, Vol. 103, Springer Verlag, Berlin, **2002**.
- [25] A. N. MacInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1344.
- [26] P. P. Jenkins, A. N. MacInnes, M. Tabib-Azar, A. R. Barron, *Science* **1994**, 263, 1751.

-
- [27] A. N. MacInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 11.
- [28] J. A. Jegier, S. McKernan, A. P. Purdy, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1003.
- [29] A. P. Purdy, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1648.
- [30] W. M. Cleaver, M. Spaeth, D. Hnyk, G. McMurdo, M. B. Power, M. Stuke, D. W. H. Rankin, A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 690.
- [31] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488.
- [32] F. F. Blicke, U. O. Oakdale, F. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1025.
- [33] A. J. Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77.
- [34] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry - Sb Organoantimony Compounds, Vol. 1*, 8 ed., Springer Verlag, Berlin, **1981**.
- [35] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, T. P. Knobloch, *Chem.-Ztg.* **1977**, *101*, 399.
- [36] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561.
- [37] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *Chem. Commun.* **1986**, 1543.
- [38] S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 1.
- [39] R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 217.
- [40] C. G. Pitt, A. P. Purdy, K. T. Higa, R. L. Wells, *Organometallics* **1986**, *5*, 1266.
- [41] S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **1999**, *18*, 315.
- [42] H. Nöth, W. Schlägle, *Z. Naturforsch.* **1961**, *B 16*, 473.
- [43] G. Fritz, R. Emül, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 19.
- [44] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3615.
- [45] D. Schuchmann, S. Schulz, U. Flörke, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m1606.
- [46] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. Saarenketo, *Organometallics* **2001**, *20*, 2000.
- [47] D. Schuchmann, A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 931.
- [48] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 235.
- [49] S. Schulz, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 639.
- [50] S. Schulz, S. Fahrenholz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, A. Seemayer, A. Hommes, K. Wandelt, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1982.
- [51] S. Schulz, S. Fahrenholz, D. Schuchmann, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, F. Reilmann, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9071.
- [52] A. Seemayer, *Oberflächencharakterisierung von III-V MOCVD-Filmen aus heterozyklischen Single Source Precursoren*, Dissertation, Universität Bonn, **2009**.
- [53] D. Schuchmann, M. Schwartz, S. Schulz, A. Seemayer, K. Wandelt, *J. Crystal Growth* **2008**, *310*, 4710.
- [54] H.-G. Rubahn, *Nanophysik und Nanotechnologie, Vol. 2., überarb. Aufl.*, Teubner, Stuttgart, **2004**.
- [55] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [56] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305.

- [57] N. Tailuan, W. A. Merrill, C. Ni, H. Lei, J. C. Fettinger, B. D. Ellis, G. J. Long, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9255; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9255.
- [58] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322.
- [59] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285.
- [60] W. Uhl, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 259.
- [61] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457.
- [62] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 564.
- [63] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471.
- [64] Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773.
- [65] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795.
- [66] T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 407.
- [67] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045.
- [68] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705.
- [69] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 564.
- [70] R. Dangi, *Chem. Eng. News* **1997**, *75*, 9.
- [71] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2926; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [72] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [73] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 712.
- [74] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lubbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7731.
- [75] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1201.
- [76] M. F. Lappert, P. J. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [77] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [78] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [79] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *103*, 4587.
- [80] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [81] M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241.
- [82] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [83] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- [84] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78.
- [85] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357.
- [86] N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2884; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2771.

-
- [87] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 661.
- [88] G. Prabusankar, C. Gemel, P. Parameswaran, C. Flener, G. Frenking, R. F. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5634; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5526.
- [89] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- [90] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2215; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2185.
- [91] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9219; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9079.
- [92] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3017; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2973.
- [93] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Eur. J. Chem.* **2007**, 13, 6292.
- [94] M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 13.
- [95] S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2977.
- [96] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1091; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1674.
- [97] J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, J. D. Gorden, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, 3.
- [98] S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4037.
- [99] C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 1.
- [100] D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1169; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1100.
- [101] J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2906.
- [102] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10406.
- [103] M.-s. Liao, Q.-e. Zhang, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5597.
- [104] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4179.
- [105] D. H. Kerridge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1177.
- [106] D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1122.
- [107] X. F. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11006.
- [108] T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7925.
- [109] K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 85, 351.
- [110] Y. Tian, G.-D. Li, J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6622.
- [111] S. Zhen, D. Bae, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 515.
- [112] F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 24, 127.
- [113] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 306, 411.
- [114] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [115] E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6626; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 6526.
- [116] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, A. W. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fetting, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10847.

- [117] H. J. Hao, C. M. Cui, H. W. Roesky, G. C. Bai, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [118] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 123.
- [119] E. O. Fischer, H. P. Hoffmann, A. Treiber, *Z. Naturforsch.* **1959**, 14b, 599.
- [120] T. Aoyagi, H. M. N. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, C29.
- [121] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand.* **1986**, 40, 113.
- [122] S. Aldrige, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.
- [123] D. del Rio, I. Resa, A. Rodriguez, L. Sánchez, R. Köppe, A. J. Downs, C. Y. Tang, E. Carmona, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10516.
- [124] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5939; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5807.
- [125] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 693.
- [126] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 12270; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1244.
- [127] J. F. Van der Maelen, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, S. Garcia-Granda, I. Resa, E. Carmona, M. T. Fernandez-Diaz, G. J. McIntyre, P. Pattison, H.-P. Weber, *Acta Cryst. Sect. B* **2007**, 63, 862.
- [128] Y. M. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2818.
- [129] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 776, 113.
- [130] Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 758, 127.
- [131] S. L. Richardson, T. Baruah, M. R. Pederson, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 141.
- [132] Z.-Z. Xie, W.-H. Fang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 212.
- [133] H. S. Kang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4342.
- [134] J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7757.
- [135] Y. Kan, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, 805, 127.
- [136] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, 333, 201.
- [137] K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1058.
- [138] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* **2002**, 3, 759.
- [139] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6. Auflage*, Teubner, **2008**.
- [140] Z. Zhu, R. C. Fischer, J. C. Fettingner, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15068.
- [141] X. J. Yang, J. Yu, Y. Y. Liu, Y. M. Xie, H. F. Schaefer III, Y. M. Liang, B. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 2363.
- [142] J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, B. Wu, *Organometallics* **2008**, 27, 5800.
- [143] Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, J. Gao, Y. Xia, B. Wu, *Organometallics* **2009**, 28, 5270.
- [144] P. Yang, X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, C. Zhang, Y.-H. Deng, B. Wu, *J. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 5773.

- [145] Y. Z. Wang, B. Quillian, P. R. Wei, H. Y. Wang, X. J. Yang, Y. M. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944.
- [146] Y. C. Tsai, D. Y. Lu, Y. M. Lin, J. K. Hwang, J. S. K. Yu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 4125.
- [147] I. L. Fedushkin, A. Alexandra, A. Skatova, A., Y. S. Ketkov, O. V. Eremenko, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302.
- [148] R. J. Wright, A. D. Phililips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794.
- [149] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969.
- [150] P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562.
- [151] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 807.
- [152] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5813; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5668.
- [153] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Wallingford CT, **2004**.
- [154] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- [155] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [156] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 1818.
- [157] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825.
- [158] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2157.
- [159] S. Aboulkacem, W. Tyrre, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1569.
- [160] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 222.
- [161] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.

- [162] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [163] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [164] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284.
- [165] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137.
- [166] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- [167] B. Y. Liu, C. Y. Tian, L. Zhanq, W. D. Yan, W. J. Zhanq, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 6243.
- [168] M. Kröger, C. Folli, O. Walter, M. Döring, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1908.
- [169] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 8738.
- [170] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 995.
- [171] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590.
- [172] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, eingereicht.
- [173] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [174] J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2009**, 3455.
- [175] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.
- [176] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298.
- [177] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970.
- [178] C. A. Reed, L. P. Flackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314.
- [179] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979.
- [180] W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [181] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5859; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5748.
- [182] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [183] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [184] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [185] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [186] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [187] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys. Rev. B* **2002**, *117*, 9535.
- [188] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc.* **1993**, 799.
- [189] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem.* **2000**, *2*, 2187.
- [190] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

- [191] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [192] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [193] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 773, 43.
- [194] P. Jutzi, F. X. Kohl, *Organometallic Syntheses* **1986**, 3, 489.
- [195] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, H. Schnöckel, C. Dohmeier, *Organometallics* **1995**, 14, 3116.
- [196] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [197] R. A. Kovar, G. Loaris, H. Derr, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1476.
- [198] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [199] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

12 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die alle in ihrer Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die interessante Themenstellung, die sehr intensive Betreuung und immerwährende Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ich danke der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Chemiefonds-Doktorandenstipendiums.

Aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus danke ich Frank Reilmann für die massenspektroskopischen Untersuchungen und aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Wandelt danke ich Andreas Seemayer für die Oberflächenanalytik. Prof. Dr. Ingo Krossing, Dr. Daniel Himmel und Dr. Ulrich Westphal danke ich für die theoretischen Berechnungen.

Ein besonderer Dank geht an die Werkstätten des Institutes für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, im besonderem an Herrn Rolf Paulig und Herrn Peter Königshoven.

Herrn Dr. Ulrich Flörke, Herrn Dr. Michael Bolte und Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Ebenso möchte ich Frau Karin Stolte, Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller für die Messung der NMR-Proben danken.

Bei Sarah Schmidt möchte ich mich für die gemeinsamen Labor- und Bürostunden, in denen es nie langweilig geworden ist, und vor allem aber für die große Hilfsbereitschaft, wenn der Tag mal wieder viel zu wenige Stunden hatte, bedanken. Andreas Kuczkowski danke ich für die vielen Diskussionen und Ratschläge. Bei beiden möchte ich mich für das mühevollen Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Auch möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises und den Forschungspraktikanten Natascha Zapolowski, Raphaela Schäper, Sebastian Gondzik, Thomas Lostak und Daniel Krech als auch den vielen AC-F-Praktikanten für die Synthese von Edukten bedanken.

Ramona Wortmann danke ich für die tolle gemeinsame Studienzeit, das mühevolle Korrekturlesen dieser Arbeit und für all die Stunden, die wir außerhalb der Uni miteinander verbracht haben und für die Freundschaft, die auch nach dem Umzug nach Essen nicht gelitten hat. Sandra Aßmann und Philipp Denger danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die langjährige Freundschaft. Ebenso möchte ich mich bei Matthias Aßmann und Jan Reich für die Freundschaft und immerwährende Unterstützung bedanken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und Pia, die immer für mich da waren und ohne die ich wahrscheinlich dieses Ziel nie erreicht hätte.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann Torsten bedanken, der mir in allen Lebenslagen immer zur Seite stand und der mich sehr bei meinem Studium und dieser Arbeit unterstützt hat.

13 Anhang

13.1 Kristallographischer Anhang

13.1.1 [^tBu₃GaSb(Et₂)^tBu] 1

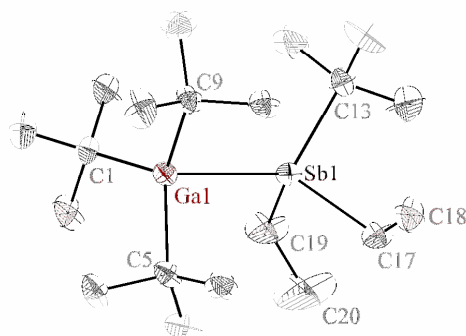


Tabelle 13.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	<i>s1601</i>
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₆ Ga Sb
Formula weight	478.04
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.1138(16) Å α = 90°. b = 23.698(4) Å β = 91.479(4)°. c = 11.027(2) Å γ = 90°.
Volume	2380.7(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.334 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.265 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0.22 x 0.20 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	1.72 to 27.88°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -31 ≤ k ≤ 31, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	20988
Independent reflections	5684 [R(int) = 0.0822]
Completeness to theta = 27.88°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7133 and 0.6357
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5684 / 0 / 199
Goodness-of-fit on F ²	0.948
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0695

Tabelle 13.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Sb(1)	7125(1)	1584(1)	4319(1)	25(1)
Ga(1)	7805(1)	870(1)	2244(1)	24(1)
C(1)	7108(4)	103(1)	2837(3)	33(1)
C(2)	7744(5)	-340(1)	1981(4)	50(1)
C(3)	7617(4)	-31(2)	4125(3)	42(1)
C(4)	5432(4)	41(2)	2780(4)	43(1)
C(5)	6503(4)	1245(1)	946(3)	31(1)
C(6)	6332(5)	825(2)	-105(3)	45(1)
C(7)	4968(4)	1388(2)	1399(3)	41(1)
C(8)	7166(4)	1784(1)	457(3)	39(1)
C(9)	10008(3)	979(1)	2096(3)	29(1)
C(10)	10882(4)	635(2)	3047(4)	45(1)
C(11)	10439(4)	781(2)	837(4)	52(1)
C(12)	10490(4)	1595(1)	2228(3)	34(1)
C(13)	8331(4)	1620(1)	6069(3)	33(1)
C(14)	9914(4)	1775(2)	5847(4)	56(1)
C(15)	8294(5)	1040(2)	6651(4)	54(1)
C(16)	7661(5)	2056(2)	6891(4)	66(1)
C(17)	6764(4)	2467(1)	3980(4)	44(1)
C(18)	8048(5)	2785(1)	3462(4)	50(1)
C(19)	4982(4)	1381(2)	4982(4)	55(1)
C(20)	3854(5)	1806(3)	4913(6)	103(2)

Tabelle13.3: Bindungslängen [Å] and Bindungswinkel [°]

Sb(1)-C(17)	2.152(3)	C(9)-Ga(1)-Sb(1)	102.65(9)
Sb(1)-C(19)	2.158(4)	C(1)-Ga(1)-Sb(1)	100.97(10)
Sb(1)-C(13)	2.197(3)	C(5)-Ga(1)-Sb(1)	99.58(9)
Sb(1)-Ga(1)	2.9243(5)	C(3)-C(1)-C(4)	107.4(3)
Ga(1)-C(9)	2.034(3)	C(3)-C(1)-C(2)	108.7(3)
Ga(1)-C(1)	2.039(3)	C(4)-C(1)-C(2)	107.5(3)
Ga(1)-C(5)	2.039(3)	C(3)-C(1)-Ga(1)	113.4(2)
C(1)-C(3)	1.516(5)	C(4)-C(1)-Ga(1)	113.0(2)
C(1)-C(4)	1.534(5)	C(2)-C(1)-Ga(1)	106.7(2)
C(1)-C(2)	1.536(5)	C(8)-C(5)-C(6)	108.1(3)
C(5)-C(8)	1.519(4)	C(8)-C(5)-C(7)	107.7(3)
C(5)-C(6)	1.532(4)	C(6)-C(5)-C(7)	108.3(3)
C(5)-C(7)	1.536(5)	C(8)-C(5)-Ga(1)	112.7(2)
C(9)-C(11)	1.527(5)	C(6)-C(5)-Ga(1)	107.1(2)
C(9)-C(12)	1.530(4)	C(7)-C(5)-Ga(1)	112.8(2)
C(9)-C(10)	1.534(5)	C(11)-C(9)-C(12)	107.4(3)
C(13)-C(16)	1.513(5)	C(11)-C(9)-C(10)	108.5(3)
C(13)-C(14)	1.515(5)	C(12)-C(9)-C(10)	107.4(3)
C(13)-C(15)	1.517(5)	C(11)-C(9)-Ga(1)	108.2(2)
C(17)-C(18)	1.516(5)	C(12)-C(9)-Ga(1)	113.2(2)
C(19)-C(20)	1.440(6)	C(10)-C(9)-Ga(1)	112.0(2)
C(17)-Sb(1)-C(19)	98.05(15)	C(16)-C(13)-C(14)	109.3(3)
C(17)-Sb(1)-C(13)	100.69(14)	C(16)-C(13)-C(15)	110.5(3)
C(19)-Sb(1)-C(13)	98.53(15)	C(14)-C(13)-C(15)	108.7(3)
C(17)-Sb(1)-Ga(1)	117.47(11)	C(16)-C(13)-Sb(1)	110.6(2)
C(19)-Sb(1)-Ga(1)	110.36(12)	C(14)-C(13)-Sb(1)	109.0(2)
C(13)-Sb(1)-Ga(1)	126.75(8)	C(15)-C(13)-Sb(1)	108.7(2)
C(9)-Ga(1)-C(1)	117.05(13)	C(18)-C(17)-Sb(1)	115.6(3)
C(9)-Ga(1)-C(5)	116.50(13)	C(20)-C(19)-Sb(1)	118.5(3)
C(1)-Ga(1)-C(5)	115.65(13)		

Tabelle 13.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2p^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}
Sb(1)	23(1)	27(1)	27(1)	0(1)	-2(1)
Ga(1)	24(1)	24(1)	23(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	34(2)	28(2)	35(2)	4(1)	-4(2)
C(2)	61(3)	31(2)	58(3)	-8(2)	-4(2)
C(3)	47(2)	37(2)	42(2)	9(2)	-9(2)
C(4)	45(2)	39(2)	46(2)	8(2)	-4(2)
C(5)	31(2)	37(2)	24(2)	2(1)	-6(1)
C(6)	55(3)	49(2)	30(2)	-5(2)	-9(2)
C(7)	31(2)	54(2)	39(2)	11(2)	-8(2)
C(8)	42(2)	39(2)	35(2)	8(2)	-8(2)
C(9)	23(2)	32(2)	33(2)	-4(1)	1(1)
C(10)	28(2)	41(2)	65(3)	7(2)	-2(2)
C(11)	41(2)	61(2)	53(3)	-19(2)	15(2)
C(12)	27(2)	37(2)	39(2)	5(2)	1(2)
C(13)	36(2)	36(2)	26(2)	-5(1)	-3(1)
C(14)	45(3)	84(3)	39(2)	-2(2)	-9(2)
C(15)	69(3)	48(2)	43(2)	9(2)	-20(2)
C(16)	82(3)	73(3)	41(2)	-19(2)	-9(2)
C(17)	52(2)	34(2)	45(2)	2(2)	-7(2)
C(18)	62(3)	33(2)	55(2)	4(2)	-15(2)
C(19)	28(2)	61(2)	76(3)	13(2)	12(2)
C(20)	38(3)	119(5)	153(6)	25(4)	30(3)

Tabelle 13.5: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(2A)	7433	-717	2233	75
H(2B)	8818	-318	2014	75
H(2C)	7385	-268	1150	75
H(3A)	7249	-403	4355	63
H(3B)	7240	255	4677	63
H(3C)	8693	-32	4173	63
H(4A)	5160	-334	3073	65
H(4B)	5076	88	1940	65
H(4C)	4990	330	3291	65
H(6A)	5707	990	-748	68
H(6B)	5881	477	187	68
H(6C)	7300	739	-427	68
H(7A)	4388	1566	742	62
H(7B)	5057	1649	2087	62
H(7C)	4479	1042	1656	62
H(8A)	6499	1948	-160	58
H(8B)	8110	1699	93	58
H(8C)	7317	2054	1121	58
H(10A)	11934	697	2944	67
H(10B)	10659	233	2943	67
H(10C)	10611	755	3861	67
H(11A)	11500	828	749	77
H(11B)	9916	1006	219	77
H(11C)	10179	382	734	77
H(12A)	11557	1620	2152	51
H(12B)	10216	1736	3026	51
H(12C)	10007	1822	1592	51
H(14A)	10460	1793	6624	84
H(14B)	9951	2144	5448	84
H(14C)	10356	1490	5327	84
H(15A)	8829	1051	7434	81
H(15B)	8757	765	6118	81
H(15C)	7273	930	6778	81
H(16A)	8212	2066	7666	98
H(16B)	6637	1955	7035	98
H(16C)	7700	2427	6505	98
H(17A)	5912	2506	3411	53
H(17B)	6499	2650	4752	53
H(18A)	8904	2749	4013	76
H(18B)	7790	3184	3369	76
H(18C)	8281	2627	2669	76
H(19A)	4616	1046	4529	66
H(19B)	5105	1267	5843	66
H(20A)	4240	2161	5244	154
H(20B)	3013	1684	5383	154
H(20C)	3543	1861	4064	154

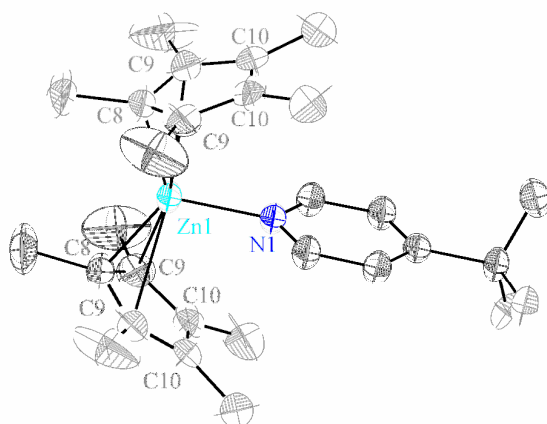
13.1.2 [Cp*₂Zn^IPy] 7

Tabelle 13.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	dk_03m
Empirical formula	C ₂₉ H ₄₃ N Zn * C ₇ H ₈
Formula weight	563.15 Da
Density (calculated)	1.110 g cm ⁻³
F(000)	608
Temperature	153(1) K
Crystal size	0.32 x 0.25 x 0.18 mm
Crystal color	yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Imm2
Unit cell dimensions	a = 9.4421(3) Å α = 90° b = 13.5309(4) Å β = 90° c = 13.1884(4) Å γ = 90°
Volume	1684.95(9) Å ³
Z	2
Cell measurement reflections used	8686
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.63° to 25.13°
Completeness to theta = 25.13°	99.0 %
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.751 mm ⁻¹
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.64
R(merg) before/after correction	0.0961 / 0.0550
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	10188

Independent reflections	1657 [R(int) = 0.0204]
Data / restraints / parameters	1648 / 1 / 116
Goodness-of-fit on F ²	0.973
Weighting details	w = 1/[s ² (Fo ²) + (0.0399*P) ² + 0.5523*P] where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0601
R indices (all data)	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0603
Absolute structure parameter	0.044(13)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Largest diff. peak and hole	0.205 and -0.164 e Å ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom
Disorder	t-Butyl carbon atoms C(6) and C(7) disordered over two sites with SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms. Methyl hydrogen atoms of toluene disordered over two sites with SOF 0.5

Tabelle 13.12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Zn(1)	5000	5000	-236(1)	37(1)
N(1)	5000	5000	1294(2)	38(1)
C(2)	6206(3)	5000	1817(2)	41(1)
C(3)	6248(3)	5000	2861(2)	43(1)
C(4)	5000	5000	3412(3)	39(1)
C(5)	5000	5000	4577(2)	41(1)
C(6)	6619(6)	5000	5037(3)	49(1)
C(7)	4340(4)	4075(3)	4928(3)	50(1)
C(8)	5000	3630(2)	-942(2)	63(1)
C(9)	6216(2)	3321(1)	-386(2)	59(1)
C(10)	5743(2)	2873(1)	502(2)	51(1)
C(11)	5000	3736(3)	-2093(2)	132(3)
C(12)	7726(4)	3416(3)	-734(3)	120(1)
C(13)	6647(4)	2500(2)	1352(2)	90(1)
C(21)	5000	0	-937(5)	67(2)
C(22)	5000	881(2)	-1473(3)	62(1)
C(23)	5000	878(2)	-2527(2)	56(1)
C(24)	5000	0	-3056(3)	54(1)
C(25)	5000	0	203(5)	91(3)

Tabelle 13.13: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-N(1)	2.019(3)	N(1)-Zn(1)-C(9)#1	94.44(6)
Zn(1)-C(8)	2.074(3)	C(8)-Zn(1)-C(9)#1	139.50(8)
Zn(1)-C(8)#1	2.074(3)	C(8)#1-Zn(1)-C(9)#1	33.91(7)
Zn(1)-C(9)#2	2.5527(19)	C(9)#2-Zn(1)-C(9)#1	125.70(10)
Zn(1)-C(9)#3	2.5527(19)	C(9)#3-Zn(1)-C(9)#1	53.45(10)
Zn(1)-C(9)	2.5527(19)	C(9)-Zn(1)-C(9)#1	171.12(12)
Zn(1)-C(9)#1	2.5527(19)	C(2)#1-N(1)-C(2)	117.7(3)
N(1)-C(2)#1	1.331(3)	C(2)#1-N(1)-Zn(1)	121.16(14)
N(1)-C(2)	1.331(3)	C(2)-N(1)-Zn(1)	121.16(14)
C(2)-C(3)	1.377(4)	N(1)-C(2)-C(3)	122.8(2)
C(3)-C(4)	1.385(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)
C(4)-C(3)#1	1.385(3)	C(3)#1-C(4)-C(3)	116.7(3)
C(4)-C(5)	1.536(4)	C(3)#1-C(4)-C(5)	121.67(16)
C(5)-C(7)#1	1.473(4)	C(3)-C(4)-C(5)	121.67(16)
C(5)-C(7)#3	1.473(4)	C(7)#1-C(5)-C(7)#3	50.0(3)
C(5)-C(7)#2	1.473(4)	C(7)#1-C(5)-C(7)#2	116.4(3)
C(5)-C(7)	1.473(4)	C(7)#3-C(5)-C(7)#2	143.3(4)
C(5)-C(6)#1	1.644(6)	C(7)#1-C(5)-C(7)	143.3(4)
C(5)-C(6)	1.644(6)	C(7)#3-C(5)-C(7)	116.4(3)
C(6)-C(7)#2	1.552(5)	C(7)#1-C(5)-C(4)	108.3(2)
C(6)-C(7)#1	1.552(5)	C(7)#3-C(5)-C(4)	108.3(2)
C(7)-C(7)#2	1.246(8)	C(7)#2-C(5)-C(4)	108.3(2)
C(7)-C(6)#1	1.552(5)	C(7)-C(5)-C(4)	108.3(2)
C(8)-C(9)#2	1.425(3)	C(7)#1-C(5)-C(6)#1	106.1(2)
C(8)-C(9)	1.425(3)	C(7)#2-C(5)-C(6)#1	106.1(2)
C(8)-C(11)	1.525(4)	C(4)-C(5)-C(6)#1	111.66(19)
C(9)-C(10)	1.392(3)	C(7)#3-C(5)-C(6)	106.1(2)
C(9)-C(12)	1.503(4)	C(7)-C(5)-C(6)	106.1(2)
C(10)-C(10)#2	1.404(5)	C(4)-C(5)-C(6)	111.66(19)
C(10)-C(13)	1.496(3)	C(6)#1-C(5)-C(6)	136.7(4)
C(21)-C(22)#4	1.385(4)	C(7)#2-C(6)-C(7)#1	107.6(5)
C(21)-C(22)	1.385(4)	C(7)#2-C(7)-C(6)#1	125.7(2)
C(21)-C(25)	1.504(8)	C(9)#2-C(8)-C(9)	107.3(3)
C(22)-C(23)	1.390(5)	C(9)#2-C(8)-C(11)	122.69(15)
C(23)-C(24)	1.377(4)	C(9)-C(8)-C(11)	122.69(15)
C(24)-C(23)#4	1.377(4)	C(9)#2-C(8)-Zn(1)	91.77(15)
N(1)-Zn(1)-C(8)	116.67(8)	C(9)-C(8)-Zn(1)	91.77(15)
N(1)-Zn(1)-C(8)#1	116.67(8)	C(11)-C(8)-Zn(1)	111.3(2)
C(8)-Zn(1)-C(8)#1	126.65(15)	C(10)-C(9)-C(8)	107.6(2)
N(1)-Zn(1)-C(9)#2	94.44(6)	C(10)-C(9)-C(12)	126.7(3)
C(8)-Zn(1)-C(9)#2	33.91(7)	C(8)-C(9)-C(12)	125.6(3)
C(8)#1-Zn(1)-C(9)#2	139.50(8)	C(10)-C(9)-Zn(1)	100.29(13)
N(1)-Zn(1)-C(9)#3	94.44(6)	C(8)-C(9)-Zn(1)	54.32(13)
C(8)-Zn(1)-C(9)#3	139.50(8)	C(12)-C(9)-Zn(1)	111.99(17)
C(8)#1-Zn(1)-C(9)#3	33.91(7)	C(9)-C(10)-C(10)#2	108.69(14)
C(9)#2-Zn(1)-C(9)#3	171.12(12)	C(9)-C(10)-C(13)	126.5(3)
N(1)-Zn(1)-C(9)	94.44(6)	C(10)#2-C(10)-C(13)	124.75(18)
C(8)-Zn(1)-C(9)	33.91(7)	C(22)#4-C(21)-C(22)	118.7(5)
C(8)#1-Zn(1)-C(9)	139.50(8)	C(22)#4-C(21)-C(25)	120.7(3)
C(9)#2-Zn(1)-C(9)	53.45(10)	C(22)-C(21)-C(25)	120.7(3)
C(9)#3-Zn(1)-C(9)	125.70(10)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(3)	C(23)#4-C(24)-C(23)	119.1(4)

Tabelle 13.14: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	53(1)	36(1)	22(1)	0	0	0
N(1)	55(2)	34(1)	26(1)	0	0	0
C(2)	50(1)	45(1)	29(1)	0	2(1)	0
C(3)	56(2)	43(1)	29(1)	0	-3(1)	0
C(4)	61(2)	27(2)	29(2)	0	0	0
C(5)	56(2)	45(2)	23(3)	0	0	0
C(6)	49(3)	70(3)	27(3)	0	-3(2)	0
C(7)	54(2)	58(2)	39(3)	11(2)	3(2)	-4(2)
C(8)	127(3)	35(2)	28(1)	-1(1)	0	0
C(9)	80(1)	39(1)	59(2)	-7(1)	23(1)	3(1)
C(10)	79(1)	34(1)	40(1)	-5(1)	-8(1)	6(1)
C(11)	323(9)	43(2)	30(2)	-6(1)	0	0
C(12)	108(2)	69(2)	185(4)	-7(2)	75(2)	7(2)
C(13)	138(3)	51(1)	80(2)	-7(1)	-51(2)	21(2)
C(21)	105(5)	48(3)	48(3)	0	0	0
C(22)	86(2)	36(2)	62(2)	-4(1)	0	0
C(23)	62(2)	46(2)	61(2)	10(1)	0	0
C(24)	48(2)	60(2)	53(2)	0	0	0
C(25)	167(8)	51(3)	55(3)	0	0	0

Tabelle 13.15: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	$U(eq)$
H(2)	7084	5000	1450	50
H(3)	7143	5000	3208	51
H(6A)	6564	5000	5764	58
H(6B)	7119	4423	4814	58
H(7A)	3392	4037	4667	60
H(7B)	4881	3524	4684	60
H(7C)	4314	4061	5656	60
H(11A)	5000	3081	-2409	159
H(11B)	5847	4099	-2305	159
H(12A)	8352	3474	-144	180
H(12B)	7816	4008	-1157	180
H(12C)	7992	2832	-1130	180
H(13A)	6400	2849	1979	135
H(13B)	7644	2622	1189	135
H(13C)	6493	1790	1443	135
H(22)	5000	1498	-1114	74
H(23)	5000	1495	-2887	67
H(24)	5000	0	-3784	64
H(25A)	5000	-669	446	109
H(25B)	5830	335	446	109

13.1.3 [Cp*₂Zndmap] 8

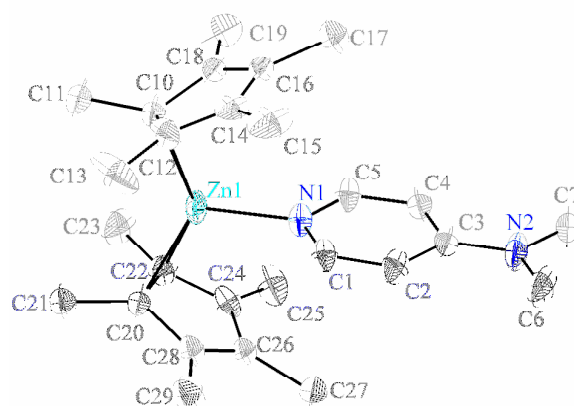


Tabelle 13.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	s1660	
Empirical formula	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ Zn	
Formula weight	457.98	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.848(5) Å	α = 98.791(11)°
	b = 10.104(6) Å	β = 98.449(11)°
	c = 14.489(8) Å	γ = 111.355(11)°
Volume	1294.4(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.175 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.963 mm ⁻¹	
F(000)	492	
Crystal size	0.48 x 0.44 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 27.10°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	10044	
Independent reflections	5669 [R(int) = 0.0826]	
Completeness to theta = 27.10°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8850 and 0.6549	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5669 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0695, wR2 = 0.1492	
R indices (all data)	R1 = 0.1171, wR2 = 0.1627	
Largest diff. peak and hole	0.989 and -0.560 e Å ⁻³	

Tabelle 13.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	6039(1)	3455(1)	2479(1)	4(1)
N(1)	7329(4)	2291(4)	2544(3)	32(1)
N(2)	9871(4)-	249(4)	2664(3)	45(1)
C(1)	8058(5)	2224(5)	3377(3)	34(1)
C(2)	8917(5)	1410(5)	3458(3)	37(1)
C(3)	9044(5)	572(5)	2625(4)	36(1)
C(4)	8261(5)	650(5)	1750(3)	37(1)
C(5)	7457(5)	1509(5)	1752(3)	35(1)
C(6)	10716(6)	242(6)	3570(4)	59(2)
C(7)	9924(6)	1154(5)	1785(4)	56(2)
C(10)	7049(5)	5530(5)	2215(4)	39(1)
C(11)	5950(6)	6237(5)	1945(5)	64(2)
C(12)	8003(5)	5943(5)	3152(3)	40(1)
C(13)	7692(6)	6586(6)	4064(4)	75(2)
C(14)	9318(5)	5756(5)	3050(3)	37(1)
C(15)	10605(6)	5945(6)	3841(4)	63(2)
C(16)	9229(5)	5247(5)	2072(3)	36(1)
C(17)	10380(6)	4800(6)	1663(4)	60(2)
C(18)	7865(5)	5122(5)	1547(3)	33(1)
C(19)	7313(7)	4690(6)	474(3)	59(2)
C(20)	3962(5)	2571(5)	2947(3)	35(1)
C(21)	3474(5)	3748(5)	3400(4)	47(1)
C(22)	3567(5)	1900(5)	1931(3)	34(1)
C(23)	2787(5)	2375(6)	1147(4)	51(1)
C(24)	3718(5)	549(5)	1841(3)	35(1)
C(25)	3448(5)	502(6)	916(4)	52(1)
C(26)	4182(5)	368(5)	2770(3)	34(1)
C(27)	4564(6)	909(5)	2978(4)	49(1)
C(28)	4352(5)	1598(5)	3446(3)	35(1)
C(29)	4818(5)	1844(6)	4513(3)	49(1)

Tabelle 13.8: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]

Zn(1)-N(1)	2.024(3)	N(1)-C(1)-C(2)	124.0(4)
Zn(1)-C(10)	2.090(5)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(4)
Zn(1)-C(20)	2.169(5)	N(2)-C(3)-C(4)	122.2(4)
Zn(1).....C(22)	2.300(5)	N(2)-C(3)-C(2)	122.2(4)
Zn(1).....C(12)	2.483(5)	C(4)-C(3)-C(2)	115.6(4)
N(1)-C(1)	1.334(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)
N(1)-C(5)	1.340(5)	N(1)-C(5)-C(4)	124.3(4)
N(2)-C(3)	1.359(5)	C(12)-C(10)-C(18)	106.5(4)
N(2)-C(6)	1.445(7)	C(12)-C(10)-C(11)	122.4(4)
N(2)-C(7)	1.470(6)	C(18)-C(10)-C(11)	122.1(4)
C(1)-C(2)	1.384(6)	C(12)-C(10)-Zn(1)	87.4(3)
C(2)-C(3)	1.413(6)	C(18)-C(10)-Zn(1)	96.0(3)
C(3)-C(4)	1.413(6)	C(11)-C(10)-Zn(1)	113.9(3)
C(4)-C(5)	1.372(6)	C(14)-C(12)-C(10)	107.8(4)
C(10)-C(12)	1.438(7)	C(14)-C(12)-C(13)	126.3(5)
C(10)-C(18)	1.449(6)	C(10)-C(12)-C(13)	125.7(5)
C(10)-C(11)	1.536(6)	C(12)-C(14)-C(16)	109.0(4)
C(12)-C(14)	1.400(6)	C(12)-C(14)-C(15)	127.2(5)
C(12)-C(13)	1.504(6)	C(16)-C(14)-C(15)	123.6(5)
C(14)-C(16)	1.410(6)	C(18)-C(16)-C(14)	108.6(4)
C(14)-C(15)	1.512(7)	C(18)-C(16)-C(17)	125.6(5)
C(16)-C(18)	1.395(6)	C(14)-C(16)-C(17)	125.6(5)
C(16)-C(17)	1.526(6)	C(16)-C(18)-C(10)	108.0(4)
C(18)-C(19)	1.508(6)	C(16)-C(18)-C(19)	127.5(4)
C(20)-C(28)	1.431(6)	C(10)-C(18)-C(19)	124.5(4)
C(20)-C(22)	1.454(6)	C(28)-C(20)-C(22)	107.1(4)
C(20)-C(21)	1.531(6)	C(28)-C(20)-C(21)	124.3(4)
C(22)-C(24)	1.415(6)	C(22)-C(20)-C(21)	124.7(4)
C(22)-C(23)	1.513(6)	C(28)-C(20)-Zn(1)	96.6(3)
C(24)-C(26)	1.417(6)	C(22)-C(20)-Zn(1)	76.0(3)
C(24)-C(25)	1.500(6)	C(21)-C(20)-Zn(1)	113.2(3)
C(26)-C(28)	1.400(6)	C(24)-C(22)-C(20)	107.2(4)
C(26)-C(27)	1.528(6)	C(24)-C(22)-C(23)	125.6(4)
C(28)-C(29)	1.500(6)	C(20)-C(22)-C(23)	125.7(4)
N(1)-Zn(1)-C(10)	115.55(16)	C(22)-C(24)-C(26)	108.5(4)
N(1)-Zn(1)-C(20)	115.79(16)	C(22)-C(24)-C(25)	125.6(4)
C(10)-Zn(1)-C(20)	127.58(17)	C(26)-C(24)-C(25)	126.0(4)
C(1)-N(1)-C(5)	116.6(4)	C(28)-C(26)-C(24)	109.0(4)
C(1)-N(1)-Zn(1)	121.9(3)	C(28)-C(26)-C(27)	126.2(4)
C(5)-N(1)-Zn(1)	121.5(3)	C(24)-C(26)-C(27)	124.6(4)
C(3)-N(2)-C(6)	120.5(4)	C(26)-C(28)-C(20)	108.2(4)
C(3)-N(2)-C(7)	120.5(4)	C(26)-C(28)-C(29)	126.3(4)
C(6)-N(2)-C(7)	119.0(4)	C(20)-C(28)-C(29)	125.5(4)

Tabelle 13.9: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	30(1)	35(1)	48(1)	12(1)	11(1)	23(1)
N(1)	29(2)	34(2)	37(2)	6(2)	6(2)	18(2)
N(2)	31(2)	35(2)	77(3)	12(2)	11(2)	23(2)
C(1)	25(2)	37(3)	40(3)	5(2)	5(2)	15(2)
C(2)	25(2)	36(3)	47(3)	7(2)	-1(2)	14(2)
C(3)	21(2)	23(2)	64(3)	10(2)	8(2)	8(2)
C(4)	28(2)	32(3)	52(3)	4(2)	12(2)	14(2)
C(5)	28(2)	37(3)	40(3)	5(2)	3(2)	16(2)
C(6)	33(3)	48(3)	105(5)	31(3)	11(3)	24(2)
C(7)	42(3)	36(3)	102(5)	15(3)	27(3)	26(2)
C(10)	26(2)	27(2)	66(3)	9(2)	7(2)	14(2)
C(11)	34(3)	36(3)	134(5)	33(3)	23(3)	20(2)
C(12)	42(3)	30(3)	43(3)	1(2)	18(2)	9(2)
C(13)	60(4)	62(4)	72(4)	-19(3)	36(3)	-8(3)
C(14)	27(2)	32(3)	44(3)	12(2)	3(2)	4(2)
C(15)	43(3)	53(4)	77(4)	25(3)	-2(3)	4(3)
C(16)	31(2)	28(2)	59(3)	18(2)	19(2)	15(2)
C(17)	46(3)	54(3)	101(5)	29(3)	38(3)	29(3)
C(18)	40(3)	27(2)	37(3)	11(2)	9(2)	17(2)
C(19)	79(4)	45(3)	49(3)	13(3)	11(3)	20(3)
C(20)	32(2)	28(2)	50(3)	7(2)	6(2)	19(2)
C(21)	35(3)	40(3)	74(4)	15(3)	19(3)	21(2)
C(22)	30(2)	36(3)	38(3)	11(2)	6(2)	14(2)
C(23)	36(3)	51(3)	67(4)	23(3)	4(3)	18(2)
C(24)	22(2)	41(3)	37(3)	2(2)	6(2)	10(2)
C(25)	38(3)	52(3)	61(3)	-1(3)	13(3)	18(3)
C(26)	26(2)	32(3)	53(3)	15(2)	17(2)	16(2)
C(27)	44(3)	42(3)	74(4)	20(3)	19(3)	26(2)
C(28)	29(2)	40(3)	42(3)	9(2)	11(2)	19(2)
C(29)	42(3)	69(4)	45(3)	16(3)	11(2)	32(3)

Tabelle 13.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	$U(eq)$
H(1A)	7982	2769	3948	41
H(2A)	9420	1414	4071	44
H(4A)	8291	108	1162	44
H(5A)	6957	1552	1151	42
H(6A)	11397	760	3888	88
H(6B)	11296	-838	3459	88
H(6C)	10029	-646	3977	88
H(7A)	8905	-1811	1445	84
H(7B)	10501	-1728	1950	84
H(7C)	10400	-525	1373	84
H(11A)	6504	7225	1869	96
H(11B)	5400	6285	2452	96
H(11C)	5244	5653	1342	96
H(13A)	8381	6554	4614	113
H(13B)	6661	6022	4097	113
H(13C)	7832	7600	4075	113
H(15A)	10395	6238	4463	95
H(15B)	11524	6699	3768	95
H(15C)	10731	5021	3805	95
H(17A)	10036	4451	967	91
H(17B)	10506	4020	1947	91
H(17C)	11338	5643	1814	91
H(19A)	7868	4163	191	89
H(19B)	7468	5566	220	89
H(19C)	6246	4059	313	89
H(21A)	2420	3301	3428	70
H(21B)	3607	4483	3014	70
H(21C)	4084	4213	4050	70
H(23A)	3103	2152	552	76
H(23B)	3051	3426	1333	76
H(23C)	1703	1853	1048	76
H(25A)	2434	-1259	778	78
H(25B)	4175	-956	968	78
H(25C)	3560	20	397	78
H(27A)	5645	-632	3067	74
H(27B)	4044	-1752	2438	74
H(27C)	4248	-1160	3561	74
H(29A)	3963	1294	4763	73
H(29B)	5169	2886	4802	73
H(29C)	5626	1513	4669	73

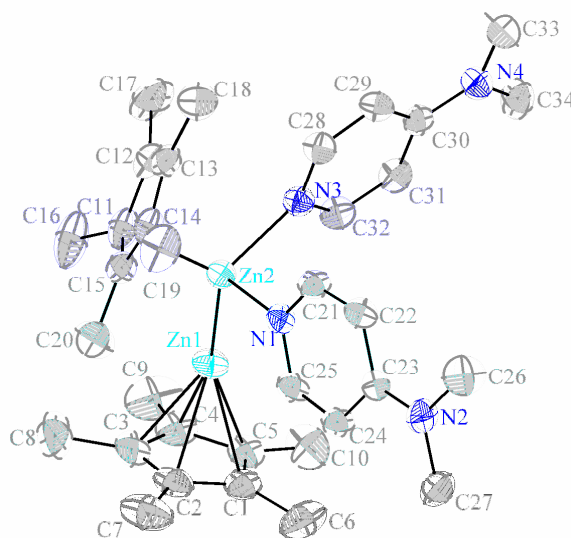
13.1.4 [Cp*₂Zn₂dmap₂] 9

Tabelle 13.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	kuc_and_1	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₀ N ₄ Zn ₂ * 0.25 C ₇ H ₈	
Formula weight	666.54 Da	
Density (calculated)	1.169 g cm ⁻³	
F(000)	708	
Temperature	203(2) K	
Crystal size	0.28 x 0.22 x 0.13 mm	
Crystal color	pale yellow	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.8055(6) Å	α = 71.822(2)°
	<i>b</i> = 11.1214(6) Å	β = 89.356(3)°
	<i>c</i> = 17.1985(9) Å	γ = 75.260(3)°
Volume	1893.78(18) Å ³	
Z	2	
Cell measurement reflections used	9945	
Cell measurement theta min/max	2.24° to 28.71°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system	
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	
Theta range for data collection	1.95° to 30.63°	
Completeness to theta = 30.63°	94.3 %	
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006	
Absorption coefficient	1.293 mm ⁻¹	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006	
Max. / min. transmission	0.8816 / 0.7820	
R(merg) before/after correction	0.0809 / 0.0651	

Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 W95/98/NT/2000/ME
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 W95/98/NT/2000/ME
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	73213
Independent reflections	11020 [$R(\text{int}) = 0.0640$]
Data / restraints / parameters	7740 / 0 / 395
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Weighting details	$w = 1/[s^2 (F_o^2) + (0.0769 \cdot P)^2 + 0.3381 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0463$, $wR2 = 0.1203$
R indices (all data)	$R1 = 0.0743$, $wR2 = 0.1367$
Extinction coefficient	0.0066(9)
Largest diff. peak and hole	1.054 and -0.528 e \AA^{-3}
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom
Disorder	Toluol carbon atoms C(61) to C(64) disordered with inversion center over two sites with SOF 0.5
Constraints	Ring carbon atoms of toluols fitted to a regular hexagon with dummy atoms generated by symmetry operation , distance 1.39 \AA

Tabelle 13.17 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Zn(1)	8761(1)	5024(1)	2355(1)	42(1)
Zn(2)	7665(1)	7173(1)	2419(1)	33(1)
N(1)	9011(2)	7708(2)	3039(1)	34(1)
N(2)	12074(2)	8640(2)	3989(1)	43(1)
N(3)	7663(2)	8624(2)	1270(1)	36(1)
N(4)	8304(2)	11421(2)	-868(1)	45(1)
C(1)	10805(2)	3423(2)	2860(2)	43(1)
C(2)	9898(3)	3096(2)	3424(2)	49(1)
C(3)	8941(3)	2812(2)	3031(2)	53(1)
C(4)	9236(3)	2978(2)	2201(2)	52(1)
C(5)	10407(2)	3374(2)	2094(2)	44(1)
C(6)	12035(3)	3720(3)	3045(2)	70(1)
C(7)	9962(4)	3012(3)	4321(2)	77(1)
C(8)	7784(3)	2397(3)	3415(3)	87(1)
C(9)	8541(4)	2656(3)	1579(3)	84(1)
C(10)	11125(4)	3558(3)	1338(2)	73(1)
C(11)	5819(2)	7319(3)	2950(2)	46(1)
C(12)	5224(2)	8675(3)	2510(2)	45(1)
C(13)	5426(2)	9421(2)	2991(2)	41(1)
C(14)	6095(2)	8558(2)	3740(1)	40(1)
C(15)	6314(2)	7288(2)	3733(2)	42(1)
C(16)	5330(3)	6215(3)	2829(2)	74(1)
C(17)	4438(3)	9163(4)	1703(2)	78(1)
C(18)	5015(3)	10889(3)	2760(2)	64(1)
C(19)	6516(3)	8978(3)	4427(2)	63(1)
C(20)	6952(3)	6070(3)	4419(2)	69(1)
C(21)	8953(2)	8931(2)	3033(1)	36(1)
C(22)	9921(2)	9287(2)	3339(1)	38(1)
C(23)	11083(2)	8329(2)	3696(1)	33(1)
C(24)	11119(2)	7038(2)	3731(1)	38(1)
C(25)	10101(2)	6789(2)	3406(1)	38(1)
C(26)	12040(3)	9992(3)	3885(2)	69(1)
C(27)	13256(2)	7662(3)	4335(2)	52(1)
C(28)	7192(2)	9916(2)	1128(1)	37(1)
C(29)	7357(2)	10873(2)	440(1)	38(1)
C(30)	8072(2)	10517(2)	-183(1)	36(1)
C(31)	8529(2)	9158(2)	-48(1)	40(1)
C(32)	8312(2)	8289(2)	667(1)	41(1)
C(33)	7880(3)	12803(3)	-984(2)	67(1)
C(34)	9031(3)	11002(3)	-1495(2)	56(1)
C(61)	4492(6)	4226(8)	-42(4)	84(3)
C(62)	4873(6)	4247(7)	722(3)	94(3)
C(63)	5519(8)	5155(10)	775(6)	228(14)
C(64)	3933(11)	3594(13)	-212(8)	126(4)

Tabelle 13.18 : Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-C(4)	2.300(2)	C(3)-Zn(1)-C(2)	34.26(10)	C(5)-C(4)-Zn(1)	74.37(13)
Zn(1)-C(3)	2.328(2)	C(5)-Zn(1)-C(2)	57.58(9)	C(9)-C(4)-Zn(1)	123.31(19)
Zn(1)-C(5)	2.360(2)	C(4)-Zn(1)-Zn(2)	164.09(7)	C(1)-C(5)-C(4)	106.8(2)
Zn(1)-C(2)	2.395(2)	C(3)-Zn(1)-Zn(2)	140.69(7)	C(1)-C(5)-C(10)	127.0(3)
Zn(1)-Zn(2)	2.4184(4)	C(5)-Zn(1)-Zn(2)	158.17(6)	C(4)-C(5)-C(10)	125.9(3)
Zn(1)-C(1)	2.425(2)	C(2)-Zn(1)-Zn(2)	129.86(6)	C(1)-C(5)-Zn(1)	75.36(13)
Zn(2)-N(1)	2.1150(17)	C(4)-Zn(1)-C(1)	57.79(8)	C(4)-C(5)-Zn(1)	69.81(13)
Zn(2)-N(3)	2.1253(18)	C(3)-Zn(1)-C(1)	57.08(9)	C(10)-C(5)-Zn(1)	124.71(19)
Zn(2)-C(11)	2.174(2)	C(5)-Zn(1)-C(1)	34.30(8)	C(12)-C(11)-C(15)	106.1(2)
N(1)-C(21)	1.342(3)	C(2)-Zn(1)-C(1)	33.86(9)	C(12)-C(11)-C(16)	121.9(3)
N(1)-C(25)	1.353(3)	Zn(2)-Zn(1)-C(1)	137.44(6)	C(15)-C(11)-C(16)	123.3(3)
N(2)-C(23)	1.353(3)	N(1)-Zn(2)-N(3)	95.31(7)	C(12)-C(11)-Zn(2)	98.20(15)
N(2)-C(27)	1.440(3)	N(1)-Zn(2)-C(11)	113.87(8)	C(15)-C(11)-Zn(2)	94.20(14)
N(2)-C(26)	1.449(3)	N(3)-Zn(2)-C(11)	115.00(9)	C(16)-C(11)-Zn(2)	105.90(17)
N(3)-C(32)	1.341(3)	N(1)-Zn(2)-Zn(1)	105.01(5)	C(13)-C(12)-C(11)	108.0(2)
N(3)-C(28)	1.340(3)	N(3)-Zn(2)-Zn(1)	110.05(5)	C(13)-C(12)-C(17)	127.0(3)
N(4)-C(30)	1.358(3)	C(11)-Zn(2)-Zn(1)	115.44(7)	C(12)-C(13)-C(14)	108.3(2)
N(4)-C(33)	1.437(4)	C(21)-N(1)-C(25)	115.30(18)	C(12)-C(13)-C(18)	126.3(2)
N(4)-C(34)	1.451(3)	C(21)-N(1)-Zn(2)	125.52(14)	C(14)-C(13)-C(18)	125.4(2)
C(1)-C(2)	1.404(4)	C(25)-N(1)-Zn(2)	118.79(14)	C(15)-C(14)-C(13)	109.1(2)
C(1)-C(5)	1.412(3)	C(23)-N(2)-C(27)	121.4(2)	C(15)-C(14)-C(19)	125.9(2)
C(1)-C(6)	1.509(4)	C(23)-N(2)-C(26)	121.0(2)	C(13)-C(14)-C(19)	125.0(2)
C(2)-C(3)	1.393(4)	C(27)-N(2)-C(26)	117.2(2)	C(14)-C(15)-C(11)	108.3(2)
C(2)-C(7)	1.517(4)	C(32)-N(3)-C(28)	115.24(19)	C(14)-C(15)-C(20)	126.4(2)
C(3)-C(4)	1.424(4)	C(32)-N(3)-Zn(2)	120.06(15)	C(11)-C(15)-C(20)	125.3(2)
C(3)-C(8)	1.516(4)	C(28)-N(3)-Zn(2)	124.07(14)	N(1)-C(21)-C(22)	124.6(2)
C(4)-C(5)	1.434(4)	C(30)-N(4)-C(33)	121.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	119.93(19)
C(4)-C(9)	1.494(4)	C(30)-N(4)-C(34)	120.2(2)	N(2)-C(23)-C(24)	122.7(2)
C(5)-C(10)	1.491(4)	C(33)-N(4)-C(34)	118.2(2)	N(2)-C(23)-C(22)	122.05(19)
C(11)-C(12)	1.438(4)	C(2)-C(1)-C(5)	108.8(2)	C(24)-C(23)-C(22)	115.24(18)
C(11)-C(15)	1.442(4)	C(2)-C(1)-C(6)	126.0(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.1(2)
C(11)-C(16)	1.523(3)	C(5)-C(1)-C(6)	125.1(3)	N(1)-C(25)-C(24)	124.8(2)
C(12)-C(13)	1.395(3)	C(2)-C(1)-Zn(1)	71.90(14)	N(3)-C(28)-C(29)	125.0(2)
C(12)-C(17)	1.504(4)	C(5)-C(1)-Zn(1)	70.34(13)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(2)
C(13)-C(14)	1.413(3)	C(6)-C(1)-Zn(1)	125.79(17)	N(4)-C(30)-C(31)	122.1(2)
C(13)-C(18)	1.499(4)	C(3)-C(2)-C(1)	108.7(2)	N(4)-C(30)-C(29)	122.4(2)
C(14)-C(15)	1.375(3)	C(3)-C(2)-C(7)	125.1(3)	C(31)-C(30)-C(29)	115.46(19)
C(14)-C(19)	1.513(3)	C(1)-C(2)-C(7)	126.2(3)	C(32)-C(31)-C(30)	119.8(2)
C(15)-C(20)	1.499(4)	C(3)-C(2)-Zn(1)	70.22(14)	N(3)-C(32)-C(31)	124.9(2)
C(21)-C(22)	1.372(3)	C(1)-C(2)-Zn(1)	74.24(14)		
C(22)-C(23)	1.420(3)	C(7)-C(2)-Zn(1)	123.19(18)		
C(23)-C(24)	1.410(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(2)		
C(24)-C(25)	1.365(3)	C(2)-C(3)-C(8)	126.3(3)		
C(28)-C(29)	1.368(3)	C(4)-C(3)-C(8)	125.6(3)		
C(29)-C(30)	1.412(3)	C(2)-C(3)-Zn(1)	75.52(14)		
C(30)-C(31)	1.409(3)	C(4)-C(3)-Zn(1)	71.03(14)		
C(31)-C(32)	1.366(3)	C(8)-C(3)-Zn(1)	119.40(19)		
C(4)-Zn(1)-C(3)	35.85(10)	C(3)-C(4)-C(5)	107.5(2)		
C(4)-Zn(1)-C(5)	35.82(9)	C(3)-C(4)-C(9)	126.5(3)		
C(3)-Zn(1)-C(5)	58.92(9)	C(5)-C(4)-C(9)	125.7(3)		
C(4)-Zn(1)-C(2)	58.09(9)	C(3)-C(4)-Zn(1)	73.13(14)		

Tabelle 13.19: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	49(1)	27(1)	49(1)	-16(1)	1(1)	-5(1)
Zn(2)	34(1)	28(1)	38(1)	-13(1)	3(1)	-8(1)
N(1)	36(1)	30(1)	39(1)	-13(1)	5(1)	-11(1)
N(2)	40(1)	39(1)	55(1)	-17(1)	1(1)	-16(1)
N(3)	36(1)	33(1)	38(1)	-13(1)	4(1)	-6(1)
N(4)	45(1)	51(1)	37(1)	-7(1)	3(1)	-14(1)
C(1)	43(1)	29(1)	55(1)	-18(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	59(2)	32(1)	45(1)	-8(1)	6(1)	3(1)
C(3)	56(1)	27(1)	72(2)	-15(1)	16(1)	-8(1)
C(4)	55(2)	33(1)	71(2)	-27(1)	-5(1)	-4(1)
C(5)	52(1)	31(1)	49(1)	-18(1)	10(1)	-5(1)
C(6)	45(1)	62(2)	107(3)	-41(2)	-8(2)	-1(1)
C(7)	97(2)	63(2)	44(2)	-9(1)	3(2)	11(2)
C(8)	73(2)	48(2)	140(3)	-24(2)	44(2)	-23(2)
C(9)	86(2)	64(2)	115(3)	-57(2)	-22(2)	-5(2)
C(10)	91(2)	61(2)	66(2)	-26(2)	33(2)	-10(2)
C(11)	40(1)	48(1)	64(2)	-31(1)	16(1)	-20(1)
C(12)	30(1)	60(2)	48(1)	-19(1)	4(1)	-13(1)
C(13)	32(1)	37(1)	56(1)	-16(1)	10(1)	-7(1)
C(14)	35(1)	46(1)	45(1)	-22(1)	9(1)	-14(1)
C(15)	35(1)	39(1)	51(1)	-14(1)	11(1)	-8(1)
C(16)	64(2)	83(2)	115(3)	-65(2)	37(2)	-46(2)
C(17)	46(2)	119(3)	63(2)	-24(2)	-13(1)	-20(2)
C(18)	56(2)	42(2)	88(2)	-19(1)	15(2)	-5(1)
C(19)	61(2)	85(2)	61(2)	-42(2)	13(1)	-28(2)
C(20)	72(2)	53(2)	66(2)	-5(1)	12(2)	-7(2)
C(21)	36(1)	30(1)	43(1)	-15(1)	2(1)	-4(1)
C(22)	43(1)	28(1)	45(1)	-16(1)	4(1)	-8(1)
C(23)	36(1)	32(1)	33(1)	-10(1)	7(1)	-12(1)
C(24)	38(1)	29(1)	43(1)	-11(1)	-1(1)	-4(1)
C(25)	45(1)	25(1)	42(1)	-9(1)	1(1)	-9(1)
C(26)	68(2)	46(2)	101(2)	-28(2)	-17(2)	-24(1)
C(27)	35(1)	54(2)	67(2)	-19(1)	0(1)	-12(1)
C(28)	40(1)	37(1)	34(1)	-13(1)	4(1)	-6(1)
C(29)	40(1)	34(1)	37(1)	-11(1)	0(1)	-6(1)
C(30)	32(1)	44(1)	32(1)	-9(1)	-2(1)	-13(1)
C(31)	42(1)	45(1)	36(1)	-19(1)	7(1)	-10(1)
C(32)	43(1)	39(1)	44(1)	-19(1)	5(1)	-8(1)
C(33)	83(2)	50(2)	56(2)	0(1)	7(2)	-19(2)
C(34)	51(1)	78(2)	40(1)	-14(1)	11(1)	-24(1)
C(61)	39(3)	91(5)	120(7)	-69(5)	-15(3)	31(3)
C(62)	79(5)	114(6)	33(3)	-26(3)	-17(3)	73(4)
C(63)	149(13)	330(30)	117(9)	-145(14)	-81(10)	185(16)
C(64)	81(6)	148(10)	113(8)	-32(8)	0(6)	20(6)

Tabelle 13.20: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(6A)	11916	4109	3482	106	H(19B)	6010	9862	4368	94
H(6B)	12256	4329	2558	106	H(19C)	7417	8963	4401	94
H(6C)	12722	2915	3217	106	H(20A)	7747	5622	4249	103
H(7A)	10134	2101	4663	115	H(20B)	6389	5492	4563	103
H(7B)	9143	3503	4438	115	H(20C)	7134	6313	4892	103
H(7C)	10636	3380	4435	115	H(21)	8184	9606	2792	44
H(8A)	8050	1487	3762	131	H(22)	9812	10182	3318	46
H(8B)	7162	2490	2984	131	H(24)	11861	6332	3981	45
H(8C)	7397	2943	3743	131	H(25)	10154	5899	3441	45
H(9A)	8552	3278	1040	126	H(26A)	11740	10537	3325	103
H(9B)	7661	2714	1718	126	H(26B)	12895	10046	4005	103
H(9C)	8952	1775	1575	126	H(26C)	11463	10295	4261	103
H(10A)	11695	4101	1348	110	H(27A)	13124	7099	4869	77
H(10B)	10526	3980	857	110	H(27B)	13912	8089	4392	77
H(10C)	11625	2709	1321	110	H(27C)	13528	7139	3975	77
H(16A)	5949	5380	3089	112	H(28)	6702	10192	1540	45
H(16B)	5210	6350	2247	112	H(29)	6985	11783	376	46
H(16C)	4518	6214	3075	112	H(31)	8982	8845	-460	48
H(17A)	3740	8747	1756	116	H(32)	8659	7370	748	49
H(17B)	4976	8950	1284	116	H(33A)	6949	13062	-1020	100
H(17C)	4091	10106	1550	116	H(33B)	8184	13291	-1486	100
H(18A)	5747	11242	2601	96	H(33C)	8206	12986	-522	100
H(18B)	4662	11133	3227	96	H(34A)	9927	10622	-1298	84
H(18C)	4365	11240	2304	96	H(34B)	8955	11752	-1986	84
H(19A)	6387	8386	4952	94	H(34C)	8692	10352	-1624	84

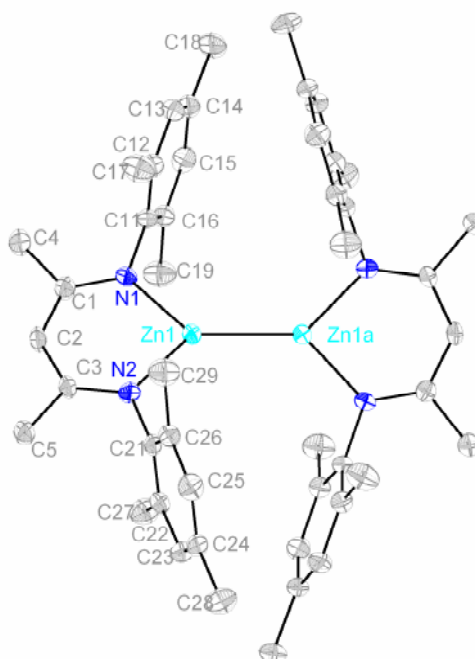
13.1.5 [Mesnacnac₂Zn₂] 12

Tabelle 13.21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	schulz9	
Empirical formula	C ₄₆ H ₅₈ N ₄ Zn ₂	
Formula weight	797.70	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 13.4527(10) Å	α = 90°
	b = 8.3904(7) Å	β = 103.768(6)°
	c = 19.4814(14) Å	γ = 90°
Volume	2135.8(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.240 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.158 mm ⁻¹	
F(000)	844	
Crystal size	0.15 x 0.11 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	3.82 to 25.02°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	16314	
Independent reflections	3753 [R(int) = 0.0809]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9552 and 0.8455	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3753 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on F ²	0.931	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0706	
R indices (all data)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.0782	
Largest diff. peak and hole	0.269 and -0.336 e Å ⁻³	

Tabelle 13.22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	3050(1)	2743(1)	3078(1)	22(1)
N(1)	2853(2)	2078(4)	4025(1)	24(1)
N(2)	4516(2)	3350(3)	3457(1)	24(1)
C(1)	3607(3)	1979(4)	4610(2)	27(1)
C(2)	4615(2)	2449(5)	4652(2)	30(1)
C(3)	5034(2)	3156(4)	4124(2)	24(1)
C(4)	3379(3)	1360(5)	5292(2)	39(1)
C(5)	6136(3)	3716(5)	4363(2)	33(1)
C(11)	1826(3)	1678(4)	4071(2)	23(1)
C(12)	1192(2)	2863(5)	4245(2)	27(1)
C(13)	201(2)	2452(5)	4286(2)	30(1)
C(14)	-176(3)	918(4)	4154(2)	28(1)
C(15)	468(3)	-236(4)	3976(2)	30(1)
C(16)	1460(3)	106(4)	3925(2)	26(1)
C(17)	1553(3)	4575(5)	4362(2)	43(1)
C(18)	-1265(3)	530(5)	4188(2)	40(1)
C(19)	2133(3)	-1160(5)	3719(2)	40(1)
C(21)	5058(3)	4065(4)	2970(2)	22(1)
C(22)	5659(3)	3096(4)	2646(2)	24(1)
C(23)	6179(3)	3818(4)	2188(2)	28(1)
C(24)	6106(3)	5427(5)	2040(2)	30(1)
C(25)	5489(3)	6360(4)	2363(2)	32(1)
C(26)	4946(3)	5699(4)	2821(2)	27(1)
C(27)	5744(3)	1321(4)	2782(2)	36(1)
C(28)	6691(3)	6164(6)	1531(2)	48(1)
C(29)	4259(3)	6729(5)	3158(2)	41(1)

Tabelle 13.23: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-N(2)	2.000(3)	C(28)-H(28B)	0.9800	C(12)-C(17)-H(17A)	109.5
Zn(1)-N(1)	2.005(2)	C(28)-H(28C)	0.9800	C(12)-C(17)-H(17B)	109.5
Zn(1)-Zn(1)#1	2.3813(8)	C(29)-H(29A)	0.9800	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
N(1)-C(1)	1.336(4)	C(29)-H(29B)	0.9800	C(12)-C(17)-H(17C)	109.5
N(1)-C(11)	1.446(4)	C(29)-H(29C)	0.9800	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
N(2)-C(3)	1.331(4)	N(2)-Zn(1)-N(1)	93.76(10)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
N(2)-C(21)	1.458(4)	N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	133.26(8)	C(14)-C(18)-H(18A)	109.5
C(1)-C(2)	1.396(4)	N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	132.96(8)	C(14)-C(18)-H(18B)	109.5
C(1)-C(4)	1.524(4)	C(1)-N(1)-C(11)	118.3(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(2)-C(3)	1.416(4)	C(1)-N(1)-Zn(1)	124.3(2)	C(14)-C(18)-H(18C)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9500	C(11)-N(1)-Zn(1)	117.4(2)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(5)	1.518(5)	C(3)-N(2)-C(21)	117.3(3)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(4)-H(4A)	0.9800	C(3)-N(2)-Zn(1)	124.8(2)	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
C(4)-H(4B)	0.9800	C(21)-N(2)-Zn(1)	117.8(2)	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-H(4C)	0.9800	N(1)-C(1)-C(2)	124.2(3)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(5)-H(5A)	0.9800	N(1)-C(1)-C(4)	119.7(3)	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
C(5)-H(5B)	0.9800	C(2)-C(1)-C(4)	116.1(3)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(5)-H(5C)	0.9800	C(1)-C(2)-C(3)	128.7(3)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(12)	1.402(5)	C(1)-C(2)-H(2A)	115.6	C(22)-C(21)-C(26)	121.4(3)
C(11)-C(16)	1.413(5)	C(3)-C(2)-H(2A)	115.6	C(22)-C(21)-N(2)	119.2(3)
C(12)-C(13)	1.398(4)	N(2)-C(3)-C(2)	123.6(3)	C(26)-C(21)-N(2)	119.4(3)
C(12)-C(17)	1.517(5)	N(2)-C(3)-C(5)	120.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	117.9(3)
C(13)-C(14)	1.384(5)	C(2)-C(3)-C(5)	115.8(3)	C(23)-C(22)-C(27)	120.7(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(1)-C(4)-H(4A)	109.5	C(21)-C(22)-C(27)	121.4(3)
C(14)-C(15)	1.396(5)	C(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	122.4(3)
C(14)-C(18)	1.518(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	118.8
C(15)-C(16)	1.392(5)	C(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	118.8
C(15)-H(15)	0.9500	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	118.4(3)
C(16)-C(19)	1.511(5)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(24)-C(28)	120.5(3)
C(17)-H(17A)	0.9800	C(3)-C(5)-H(5A)	109.5	C(25)-C(24)-C(28)	121.1(4)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(3)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(25)-C(26)	121.6(3)
C(17)-H(17C)	0.9800	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25)	119.2
C(18)-H(18A)	0.9800	C(3)-C(5)-H(5C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	119.2
C(18)-H(18B)	0.9800	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(25)-C(26)-C(21)	118.3(3)
C(18)-H(18C)	0.9800	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(25)-C(26)-C(29)	120.9(3)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(12)-C(11)-C(16)	120.5(3)	C(21)-C(26)-C(29)	120.8(3)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(12)-C(11)-N(1)	119.7(3)	C(22)-C(27)-H(27A)	109.5
C(19)-H(19C)	0.9800	C(16)-C(11)-N(1)	119.8(3)	C(22)-C(27)-H(27B)	109.5
C(21)-C(22)	1.398(5)	C(13)-C(12)-C(11)	118.8(3)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(21)-C(26)	1.402(5)	C(13)-C(12)-C(17)	120.1(3)	C(22)-C(27)-H(27C)	109.5
C(22)-C(23)	1.396(5)	C(11)-C(12)-C(17)	121.1(3)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(22)-C(27)	1.512(5)	C(14)-C(13)-C(12)	122.0(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(23)-C(24)	1.379(5)	C(14)-C(13)-H(13)	119.0	C(24)-C(28)-H(28A)	109.5
C(23)-H(23)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	119.0	C(24)-C(28)-H(28B)	109.5
C(24)-C(25)	1.395(5)	C(13)-C(14)-C(15)	118.0(3)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(24)-C(28)	1.535(5)	C(13)-C(14)-C(18)	120.4(3)	C(24)-C(28)-H(28C)	109.5
C(25)-C(26)	1.396(5)	C(15)-C(14)-C(18)	121.6(3)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(25)-H(25)	0.9500	C(14)-C(15)-C(16)	122.4(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(26)-C(29)	1.523(5)	C(14)-C(15)-H(15)	118.8	C(26)-C(29)-H(29A)	109.5
C(27)-H(27A)	0.9800	C(16)-C(15)-H(15)	118.8	C(26)-C(29)-H(29B)	109.5
C(27)-H(27B)	0.9800	C(15)-C(16)-C(11)	118.2(3)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5

C(27)-H(27C)	0.9800	C(15)-C(16)-C(19)	121.3(3)	C(26)-C(29)-H(29C)	109.5
C(28)-H(28A)	0.9800	C(11)-C(16)-C(19)	120.5(3)	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
				H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5

Tabelle 13.24: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	16(1)	33(1)	17(1)	1(1)	3(1)	-3(1)
N(1)	15(1)	35(2)	23(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
N(2)	20(2)	33(2)	21(2)	2(1)	7(1)	-6(1)
C(1)	24(2)	35(2)	21(2)	5(2)	4(1)	-4(2)
C(2)	20(2)	48(3)	17(1)	10(2)	-3(1)	-4(2)
C(3)	17(2)	34(2)	18(2)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(4)	25(2)	65(3)	24(2)	8(2)	3(2)	-9(2)
C(5)	21(2)	53(3)	23(2)	4(2)	2(2)	-10(2)
C(11)	17(2)	34(2)	20(2)	3(1)	6(1)	-4(2)
C(12)	24(2)	34(2)	23(2)	3(2)	5(1)	-4(2)
C(13)	21(2)	40(3)	28(2)	4(2)	7(1)	5(2)
C(14)	19(2)	41(2)	24(2)	7(2)	6(2)	-5(2)
C(15)	32(2)	32(2)	26(2)	-1(2)	7(2)	-13(2)
C(16)	22(2)	33(2)	22(2)	1(2)	5(2)	-5(2)
C(17)	35(2)	38(2)	56(3)	-3(2)	13(2)	-4(2)
C(18)	24(2)	59(3)	39(2)	9(2)	11(2)	-9(2)
C(19)	38(2)	34(2)	50(2)	-5(2)	18(2)	-3(2)
C(21)	16(2)	33(2)	16(2)	3(1)	1(1)	-5(2)
C(22)	17(2)	32(2)	22(2)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(23)	23(2)	39(2)	23(2)	-1(2)	9(2)	-2(2)
C(24)	22(2)	48(2)	21(2)	9(2)	6(2)	-5(2)
C(25)	32(2)	30(2)	34(2)	9(2)	7(2)	-3(2)
C(26)	22(2)	33(2)	25(2)	4(2)	4(2)	2(2)
C(27)	40(2)	33(2)	38(2)	-3(2)	13(2)	4(2)
C(28)	40(2)	70(3)	38(2)	20(2)	21(2)	-7(2)
C(29)	41(2)	37(2)	46(2)	-1(2)	14(2)	5(2)

Tabelle 13.25: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(2A)	5082	2270	5094	36
H(4A)	2907	2091	5446	58
H(4B)	4017	1289	5659	58
H(4C)	3065	301	5209	58
H(5A)	6552	3183	4082	50
H(5B)	6401	3453	4864	50
H(5C)	6165	4872	4299	50
H(13)	-228	3249	4409	36
H(15)	219	-1295	3887	36
H(17A)	982	5252	4413	64
H(17B)	1806	4938	3956	64
H(17C)	2106	4642	4792	64
H(18A)	-1551	1428	4399	60
H(18B)	-1265	-425	4478	60
H(18C)	-1681	335	3710	60
H(19A)	1746	-2157	3615	60
H(19B)	2734	-1333	4109	60
H(19C)	2354	-813	3298	60
H(23)	6600	3177	1970	34
H(25)	5436	7472	2267	38
H(27A)	6219	857	2526	54
H(27B)	5069	828	2619	54
H(27C)	6000	1129	3290	54
H(28A)	7248	5449	1485	72
H(28B)	6977	7195	1717	72
H(28C)	6223	6318	1067	72
H(29A)	4307	7843	3017	61
H(29B)	4480	6644	3673	61
H(29C)	3550	6365	3000	61

Tabelle 13.26: Torsionswinkel [°]

N(2)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-7.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.2(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(1)	171.2(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(18)	-178.6(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)-C(11)	172.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.4(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(11)	-8.7(3)	C(18)-C(14)-C(15)-C(16)	178.4(3)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(3)	4.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1.1(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(3)	-174.6(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(19)	-178.8(3)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(21)	-175.7(2)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.7(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(21)	5.7(3)	N(1)-C(11)-C(16)-C(15)	179.9(3)
C(11)-N(1)-C(1)-C(2)	-174.7(3)	C(12)-C(11)-C(16)-C(19)	178.3(3)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(2)	5.4(5)	N(1)-C(11)-C(16)-C(19)	-0.1(5)
C(11)-N(1)-C(1)-C(4)	3.7(5)	C(3)-N(2)-C(21)-C(22)	84.1(4)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(4)	-176.2(3)	Zn(1)-N(2)-C(21)-C(22)	-96.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	2.8(6)	C(3)-N(2)-C(21)-C(26)	-97.5(4)
C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.7(4)	Zn(1)-N(2)-C(21)-C(26)	82.2(3)
C(21)-N(2)-C(3)-C(2)	-178.6(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	2.5(5)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(2)	1.6(5)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.2(3)
C(21)-N(2)-C(3)-C(5)	2.0(5)	C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	-177.4(3)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(5)	-177.7(3)	N(2)-C(21)-C(22)-C(27)	0.9(5)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-6.7(6)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	172.7(4)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	178.8(4)
C(1)-N(1)-C(11)-C(12)	88.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.1(5)
Zn(1)-N(1)-C(11)-C(12)	-91.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(28)	-179.8(3)
C(1)-N(1)-C(11)-C(16)	-92.7(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.4(6)
Zn(1)-N(1)-C(11)-C(16)	87.2(3)	C(28)-C(24)-C(25)-C(26)	179.4(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.5(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1.8(5)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.9(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(29)	-178.8(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-176.5(3)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2.8(5)
N(1)-C(11)-C(12)-C(17)	2.0(5)	N(2)-C(21)-C(26)-C(25)	178.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.7(5)	C(22)-C(21)-C(26)-C(29)	177.8(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	177.2(3)	N(2)-C(21)-C(26)-C(29)	-0.5(5)

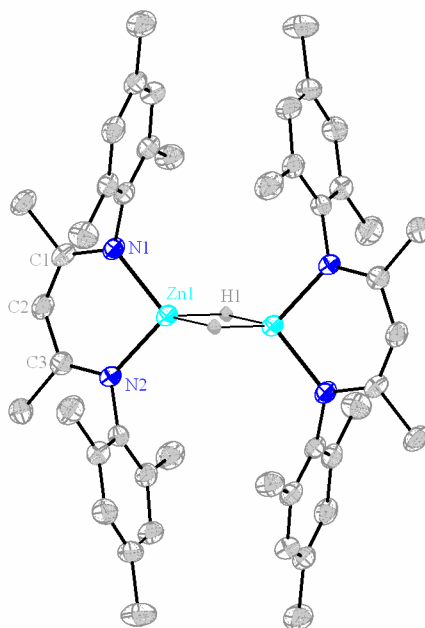
13.1.6 [MesnacnacZnH]₂ 13

Tabelle 13.27: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	tam_330_0m	
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₀ N ₄ Zn ₂	
Formula weight	799.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 8.4720(3) Å	α = 70.531(2)°
	b = 10.0339(4) Å	β = 80.582(2)°
	c = 13.5438(5) Å	γ = 77.367(2)°
Volume	2139.4(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.260 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.173 mm ⁻¹	
F(000)	424	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.81 to 27.17°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	31013	
Independent reflections	3688 [R(int) = 0.0752]	
Completeness to theta = 25.03°	99.5 %	
Absorption correction	multi scan	
Max. and min. transmission	0.634480/0.745156	
Data / restraints / parameters	3688 / 0 / 240	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0878
R indices (all data)	R1 = 0.0664, wR2 = 0.0950
Extinction coefficient	0.327/0.367
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.367 e \AA^{-3}

Tabelle 13.28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Zn(1)	9080.4(4)	6034.7(4)	5202.2(3)	29.53(14)
N(1)	8305(3)	6545(3)	6508.2(18)	27.8(6)
C(1)	7942(4)	7922(3)	6465(2)	29.1(7)
N(2)	8352(3)	7930(3)	4197.9(18)	28.4(6)
C(2)	7996(4)	9082(3)	5543(2)	33.3(8)
C(3)	8047(4)	9107(3)	4494(2)	31.8(8)
C(4)	7374(4)	8299(3)	7479(2)	40.7(9)
C(5)	7640(5)	10568(3)	3696(3)	44.3(9)
C(6)	8052(4)	8095(3)	3147(2)	29.4(7)
C(7)	9291(4)	8342(3)	2324(2)	32.5(8)
C(8)	8921(5)	8560(3)	1311(2)	41.4(9)
C(9)	7406(5)	8496(3)	1099(3)	42.4(9)
C(10)	6220(4)	8206(3)	1934(3)	40(9)
C(11)	6513(4)	7997(3)	2969(2)	35(8)
C(12)	10964(4)	8373(4)	2532(3)	44.7(9)
C(13)	7087(6)	8678(5)	-10(3)	65(12)
C(14)	5197(4)	7675(4)	3864(3)	44.9(9)
C(15)	7999(4)	5512(3)	7520(2)	27.8(7)
C(16)	9176(4)	5005(3)	8237(2)	31.7(8)
C(17)	8775(4)	4122(3)	9244(2)	34.1(8)
C(18)	7276(4)	3689(3)	9553(2)	35.9(8)
C(19)	6151(4)	4166(3)	8814(2)	33.8(8)
C(20)	6479(4)	5070(3)	7798(2)	30.7(8)
C(21)	10838(4)	5407(4)	7924(3)	40.1(9)
C(22)	6886(5)	2708(4)	10642(3)	47.6(10)
C(23)	5234(4)	5587(4)	7011(3)	42.1(9)

Tabelle 13.29: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-N(2)	1.971(2)	N(1)-C(1)-C(4)	119.0(3)
Zn(1)-N(1)	1.975(2)	C(2)-C(1)-C(4)	116.0(3)
Zn(1)-Zn(1)#1	2.4705(7)	C(3)-N(2)-C(6)	117.4(2)
N(1)-C(1)	1.331(4)	C(3)-N(2)-Zn(1)	120.4(2)
N(1)-C(15)	1.441(4)	C(6)-N(2)-Zn(1)	122.09(18)
C(1)-C(2)	1.397(4)	C(1)-C(2)-C(3)	128.9(3)
C(1)-C(4)	1.521(4)	N(2)-C(3)-C(2)	123.6(3)
N(2)-C(3)	1.331(4)	N(2)-C(3)-C(5)	120.1(3)
N(2)-C(6)	1.435(4)	C(2)-C(3)-C(5)	116.2(3)
C(2)-C(3)	1.406(4)	C(11)-C(6)-C(7)	121.0(3)
C(3)-C(5)	1.511(4)	C(11)-C(6)-N2	118.9(3)
C(6)-C(11)	1.394(4)	C(7)-C(6)-N(2)	120.2(3)
C(6)-C(7)	1.398(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118.1(3)
C(7)-C(8)	1.392(4)	C(8)-C(7)-C(12)	121.3(3)
C(7)-C(12)	1.498(5)	C(6)-C(7)-C(12)	120.6(3)
C(8)-C(9)	1.380(5)	C(9)-C(8)-C(7)	122.7(3)
C(9)-C(10)	1.383(5)	C(8)-C(9)-C(10)	117.9(3)
C(9)-C(13)	1.513(5)	C(8)-C(9)-C(13)	120.6(3)
C(10)-C(11)	1.402(4)	C(10)-C(9)-C(13)	121.4(4)
C1(1)-C(14)	1.508(4)	C(9)-C(10)-C(11)	122.0(3)
C(15)-C(16)	1.400(4)	C(6)-C(11)-C(10)	118.3(3)
C(15)-C(20)	1.406(4)	C(6)-C(11)-C(14)	120.9(3)
C(16)-C(17)	1.391(4)	C(10)-C(11)-C(14)	120.8(3)
C(16)-C(21)	1.505(4)	C(16)-C(15)-C(20)	120.5(3)
C(17)-C(18)	1.387(5)	C(16)-C(15)-N(1)	120.3(3)
C(18)-C(19)	1.390(4)	C(20)-C(15)-N(1)	119.2(3)
C(18)-C(22)	1.506(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.6(3)
C(19)-C(20)	1.395(4)	C(17)-C(16)-C(21)	120.7(3)
C(20)-C(23)	1.509(4)	C(15)-C(16)-C(21)	120.7(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)	97.57(10)	C(18)-C(17)-C(16)	122.5(3)
N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	127.05(7)	C(17)-C(18)-C(19)	117.7(3)
N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	134.04(7)	C(17)-C(18)-C(22)	121.4(3)
C(1)-N(1)-C(15)	116.5(2)	C(19)-C(18)-C(22)	120.9(3)
C(1)-N(1)-Zn(1)	119.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	122.2(3)
C(15)-N(1)-Zn(1)	123.83(18)	C(19)-C(20)-C(15)	118.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	125.0(3)	C(19)-C(20)-C(23)	121.3(3)
		C(15)-C(20)-C(23)	120.2(3)

Tabelle 13.30: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+\dots+2hkabU_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	36.1(2)	27.3(2)	23.5(2)	-10.1(16)	0.89(15)	-1.29(15)
N(1)	33.3(15)	26.6(14)	24.1(14)	-11.2(12)	2.3(11)	-5(11)
C(1)	33.1(18)	33.4(18)	25.4(17)	-15.5(15)	0.7(14)	-7.6(14)
N(2)	34.7(15)	28(14)	20.9(14)	-9.5(11)	-0.7(11)	-0.9(11)
C(2)	45(2)	24.4(17)	32(19)	-13.8(15)	1.9(15)	-6.2(15)
C(3)	38(2)	27.6(17)	28(18)	-9.4(14)	0.5(15)	-3.8(14)
C(4)	60(2)	33.6(19)	31.4(19)	-18.3(16)	5.3(17)	-9.2(17)
C(5)	70(3)	24.4(18)	34(2)	-8.9(15)	-3.1(18)	0.5(17)
C(6)	40(2)	22.2(16)	23.4(17)	-7(14)	-3.7(14)	0.5(14)
C(7)	42(2)	24.3(17)	29.2(18)	-9(14)	2.1(15)	-4.7(15)
C(8)	61(3)	31.9(19)	24.3(19)	-6.1(15)	4.8(17)	-3.9(17)
C(9)	70(3)	30.3(19)	24.8(19)	-8.8(15)	-9.1(18)	0.1(18)
C(10)	46(2)	38(2)	38(2)	-14.8(17)	-12.4(17)	-0.1(16)
C(11)	39(2)	35.5(19)	29.8(19)	-13.4(15)	-5.5(15)	0.8(15)
C(12)	47(2)	47(2)	39(2)	-14.3(18)	7.5(17)	-12.3(18)
C(13)	94(3)	69(3)	30(2)	-14(2)	-17(2)	-5(2)
C(14)	37(2)	58(2)	45(2)	-25.6(19)	-2.5(17)	-3.5(17)
C(15)	33.6(19)	26(17)	23.9(17)	-11.6(14)	4.8(14)	-5.4(14)
C(16)	36.6(19)	33(18)	27.5(18)	-15.1(15)	3.1(15)	-6(15)
C(17)	40(2)	36.2(19)	26.1(18)	-11.9(15)	-1.5(15)	-3.9(16)
C(18)	49(2)	30.5(18)	25.5(18)	-11.5(15)	4.4(16)	-2.7(16)
C(19)	34.3(19)	30.5(18)	35(2)	-11.7(16)	8.9(16)	-9.4(15)
C(20)	32(19)	29.8(18)	31.1(18)	-14.3(15)	2.4(15)	-3.4(14)
C(21)	37(2)	50(2)	33(2)	-11.6(17)	-0.4(16)	-10.8(17)
C(22)	62(3)	41(2)	34(2)	-7.6(17)	8.3(18)	-12.1(19)
C(23)	37(2)	47(2)	39(2)	-7.9(17)	-0.6(16)	-12.6(17)

Tabelle 13.31: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(1)	8760(3)	4550(3)	4979(19)	18(7)
H(2)	7999	9978	5638	40
H(4A)	6415	7869	7828	61
H(4B)	7093	9345	7317	61
H(4C)	8246	7927	7946	61
H(5B)	8460	10662	3087	67
H(5C)	7629	11315	4015	67
H(5A)	6568	10674	3467	67
H(8)	9746	8762	744	50
H(10)	5173	8146	1803	48
H(12C)	10947	9240	2719	67
H(12B)	11715	8378	1899	67
H(12A)	11324	7521	3114	67
H(13C)	7798	9296	-515	98
H(13B)	5949	9120	-111	98
H(13A)	7307	7737	-123	98
H(14B)	5551	6738	4373	67
H(14A)	4203	7656	3590	67
H(14C)	4980	8420	4211	67
H(17)	9559	3804	9739	41
H(19)	5125	3866	9007	41
H(21C)	11500	4948	8518	60
H(21B)	10738	6452	7728	60
H(21A)	11359	5081	7323	60
H(22B)	5849	3124	10954	71
H(22C)	7749	2593	11081	71
H(22A)	6807	1768	10601	71
H(23C)	4932	6635	6818	63
H(23B)	4266	5153	7323	63
H(23A)	5694	5310	6380	63

Tabelle 13.32: Torsionswinkel [°]

N(2)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-17.1(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(1)	149.78(19)	C(7)-C(8)-C(9)-C(13)	-177.3(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)-C(15)	158.7(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.8(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(15)	-34.4(3)	C(13)-C(9)-C(10)-C(11)	178.3(3)
C(15)-N(1)-C(1)-C(2)	-173.2(3)	C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-2.4(5)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(2)	2.9(4)	N(2)-C(6)-C(11)-C(10)	178.0(3)
C(15)-N(1)-C(1)-C(4)	4.9(4)	C(7)-C(6)-C(11)-C(14)	177.7(3)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(4)	-179.0(2)	N(2)-C(6)-C(11)-C(14)	-2.0(4)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(3)	20.2(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.3(5)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(13)	-148.0(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(14)	-179.7(3)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(6)	-156.6(2)	C(1)-N(1)-C(15)-C(16)	-86.5(3)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(6)	35.2(3)	Zn(1)-N(1)-C(15)-C(16)	97.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	16.5(6)	C(1)-N(1)-C(15)-C(20)	90.6(3)
C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-161.7(3)	Zn(1)-N(1)-C(15)-C(20)	-85.3(3)
C(6)-N(2)-C(3)-C(2)	167.9(3)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-3.5(4)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-9.0(4)	N(1)-C(15)-C(16)-C(17)	173.6(3)
C(6)-N(2)-C(3)-C(5)	-8.7(4)	C(20)-C(15)-C(16)-C(21)	176.4(3)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(5)	174.4(2)	N(1)-C(15)-C(16)-C(21)	-6.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-12.9(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	163.9(3)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-177.8(3)
C(3)-N(2)-C(6)-C(11)	-89.2(4)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.2(5)
Zn(1)-N(2)-C(6)-C(11)	87.7(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(22)	178.7(3)
C(3)-N(2)-C(6)-C(7)	91.2(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.1(4)
Zn(1)-N(2)-C(6)-C(7)	-91.9(3)	C(22)-C(18)-C(19)-C(20)	-179.7(3)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	3.2(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.2(4)
N(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.1(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(23)	-179.3(3)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-176.9(3)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	2.6(4)
N(2)-C(6)-C(7)-C(12)	2.7(4)	N(1)-C(15)-C(20)-C(19)	-174.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.1(5)	C(16)-C(15)-C(20)-C(23)	-178.3(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	178.0(3)	N(1)-C(15)-C(20)-C(23)	4.6(4)

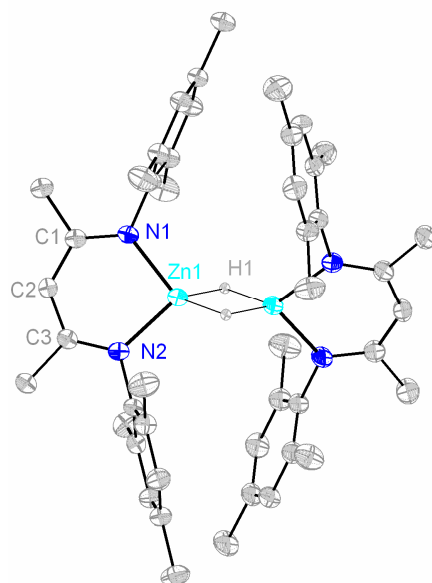


Tabelle 13.33: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	schulz7	
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₀ N ₄ Zn ₂	
Formula weight	799.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2/n	
Unit cell dimensions	a = 13.4581(9) Å	α = 90°
	b = 8.3662(4) Å	β = 103.632(5)°
	c = 19.5522(13) Å	γ = 90°
Volume	2139.4(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.241 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.156 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.22 x 0.13 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	3.81 to 27.17°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	26409	
Independent reflections	4704 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9552 and 0.7851	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4704 / 0 / 246	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0828	
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0867	
Extinction coefficient	0.0049(8)	
Largest diff. peak and hole	0.596 and -0.685 e Å ⁻³	

Tabelle 13.34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	x	y	z	$U(eq)$
Zn(1)	3058(1)	2743(1)	3085(1)	28(1)
N(1)	2854(1)	2081(2)	4028(1)	29(1)
N(2)	4527(1)	3353(2)	3460(1)	29(1)
C(1)	3602(2)	1981(3)	4610(1)	31(1)
C(2)	4618(2)	2458(3)	4646(1)	33(1)
C(3)	5039(2)	3145(2)	4125(1)	29(1)
C(4)	3380(2)	1362(3)	5291(1)	44(1)
C(5)	6136(2)	3708(3)	4358(1)	38(1)
C(11)	1831(2)	1674(3)	4077(1)	28(1)
C(12)	1192(2)	2870(3)	4246(1)	31(1)
C(13)	204(2)	2460(3)	4289(1)	34(1)
C(14)	-174(2)	914(3)	4156(1)	34(1)
C(15)	465(2)	-243(3)	3980(1)	36(1)
C(16)	1466(2)	109(3)	3931(1)	32(1)
C(17)	1553(2)	4576(3)	4365(2)	46(1)
C(18)	-1260(2)	515(3)	4190(1)	45(1)
C(19)	2137(2)	-1168(3)	3724(2)	49(1)
C(21)	5063(2)	4056(2)	2977(1)	27(1)
C(22)	5666(2)	3086(2)	2649(1)	29(1)
C(23)	6183(2)	3806(3)	2187(1)	34(1)
C(24)	6114(2)	5429(3)	2041(1)	36(1)
C(25)	5496(2)	6354(3)	2362(1)	36(1)
C(26)	4954(2)	5698(3)	2826(1)	32(1)
C(27)	5747(2)	1306(3)	2784(1)	40(1)
C(28)	6692(2)	6156(4)	1537(1)	52(1)
C(29)	4273(2)	6734(3)	3160(1)	47(1)

Tabelle13.35: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-N(1)	2.0046(16)	C(19)-H(19B)	0.9800
Zn(1)-N(2)	2.0056(17)	C(19)-H(19C)	0.9800
Zn(1)-Zn(1)#1	2.4239(5)	C(21)-C(22)	1.404(3)
Zn(1)-H(1)	1.79(2)	C(21)-C(26)	1.404(3)
Zn(1)-H(2)	1.79(2)	C(22)-C(23)	1.401(3)
N(1)-C(1)	1.333(3)	C(22)-C(27)	1.512(3)
N(1)-C(11)	1.443(2)	C(23)-C(24)	1.386(3)
N(2)-C(3)	1.332(3)	C(23)-H(23)	0.9500
N(2)-C(21)	1.443(2)	C(24)-C(25)	1.389(3)
C(1)-C(2)	1.409(3)	C(24)-C(28)	1.519(3)
C(1)-C(4)	1.522(3)	C(25)-C(26)	1.404(3)
C(2)-C(3)	1.401(3)	C(25)-H(25)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9500	C(26)-C(29)	1.517(3)
C(3)-C(5)	1.514(3)	C(27)-H(27A)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(4)-H(4C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(28)-H(28C)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(11)-C(16)	1.404(3)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(11)-C(12)	1.408(3)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(12)-C(13)	1.395(3)	N(1)-Zn(1)-N(2)	94.10(7)
C(12)-C(17)	1.508(3)	N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	132.84(5)
C(13)-C(14)	1.391(3)	N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	133.05(5)
C(13)-H(13)	0.9500	N(1)-Zn(1)-H(1)	104.8(5)
C(14)-C(15)	1.391(3)	N(2)-Zn(1)-H(1)	130.5(3)
C(14)-C(18)	1.515(3)	Zn(1)#1-Zn(1)-H(1)	47.5(7)
C(15)-C(16)	1.404(3)	N(1)-Zn(1)-H(2)	131.6(3)
C(15)-H(15)	0.9500	N(2)-Zn(1)-H(2)	106.0(5)
C(16)-C(19)	1.514(3)	Zn(1)#1-Zn(1)-H(2)	47.3(7)
C(17)-H(17A)	0.9800	H(1)-Zn(1)-H(2)	94.8(10)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(1)-N(1)-C(11)	118.03(16)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(1)-N(1)-Zn(1)	124.22(13)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(11)-N(1)-Zn(1)	117.74(12)
C(18)-H(18B)	0.9800	C(3)-N(2)-C(21)	117.99(16)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(3)-N(2)-Zn(1)	124.17(13)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(21)-N(2)-Zn(1)	117.84(13)
N(1)-C(1)-C(2)	123.66(18)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
N(1)-C(1)-C(4)	120.18(18)	C(14)-C(18)-H(18C)	109.5
C(2)-C(1)-C(4)	116.14(18)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	129.29(19)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	115.4	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	115.4	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5

N(2)-C(3)-C(2)	124.00(18)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(2)-C(3)-C(5)	119.78(17)	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
C(2)-C(3)-C(5)	116.20(18)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(1)-C(4)-H(4A)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(22)-C(21)-C(26)	120.86(18)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(22)-C(21)-N(2)	119.65(18)
C(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(26)-C(21)-N(2)	119.47(18)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	118.29(19)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(22)-C(27)	120.64(19)
C(3)-C(5)-H(5A)	109.5	C(21)-C(22)-C(27)	121.07(18)
C(3)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	122.3(2)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	118.9
C(3)-C(5)-H(5C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	118.9
C(16)-C(11)-C(12)	120.45(18)	C(23)-C(24)-C(25)	118.15(19)
C(16)-C(11)-N(1)	120.02(19)	C(23)-C(24)-C(28)	120.4(2)
C(12)-C(11)-N(1)	119.49(18)	C(25)-C(24)-C(28)	121.5(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.85(19)	C(24)-C(25)-C(26)	122.1(2)
C(13)-C(12)-C(17)	120.1(2)	C(24)-C(25)-H(25)	118.9
C(11)-C(12)-C(17)	121.07(19)	C(26)-C(25)-H(25)	118.9
C(14)-C(13)-C(12)	122.0(2)	C(25)-C(26)-C(21)	118.25(19)
C(14)-C(13)-H(13)	119	C(25)-C(26)-C(29)	120.9(2)
C(12)-C(13)-H(13)	119	C(21)-C(26)-C(29)	120.82(19)
C(15)-C(14)-C(13)	118.20(19)	C(22)-C(27)-H(27A)	109.5
C(15)-C(14)-C(18)	121.1(2)	C(22)-C(27)-H(27B)	109.5
C(13)-C(14)-C(18)	120.7(2)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(14)-C(15)-C(16)	122.0(2)	C(22)-C(27)-H(27C)	109.5
C(14)-C(15)-H(15)	119	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(16)-C(15)-H(15)	119	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(11)-C(16)-C(15)	118.5(2)	C(24)-C(28)-H(28A)	109.5
C(11)-C(16)-C(19)	120.67(19)	C(24)-C(28)-H(28B)	109.5
C(15)-C(16)-C(19)	120.8(2)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(12)-C(17)-H(17A)	109.5	C(24)-C(28)-H(28C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(29)-H(29A)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(29)-H(29B)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(14)-C(18)-H(18A)	109.5	C(26)-C(29)-H(29C)	109.5
C(14)-C(18)-H(18B)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5

Tabelle 13.36: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	22(1)	36(1)	26(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
N(1)	21(1)	36(1)	30(1)	4(1)	8(1)	-5(1)
N(2)	24(1)	37(1)	27(1)	2(1)	9(1)	-5(1)
C(1)	27(1)	37(1)	29(1)	5(1)	9(1)	-4(1)
C(2)	24(1)	50(1)	24(1)	5(1)	3(1)	-6(1)
C(3)	24(1)	36(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	-5(1)
C(4)	33(1)	67(2)	34(1)	14(1)	9(1)	-9(1)
C(5)	26(1)	56(1)	31(1)	0(1)	6(1)	-12(1)
C(11)	22(1)	36(1)	26(1)	5(1)	8(1)	-5(1)
C(12)	27(1)	36(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-4(1)
C(13)	26(1)	45(1)	33(1)	3(1)	9(1)	1(1)
C(14)	23(1)	49(1)	29(1)	7(1)	6(1)	-7(1)
C(15)	33(1)	36(1)	38(1)	3(1)	9(1)	-12(1)
C(16)	29(1)	36(1)	33(1)	3(1)	9(1)	-5(1)
C(17)	39(1)	38(1)	64(2)	-5(1)	16(1)	-5(1)
C(18)	27(1)	64(2)	46(1)	10(1)	12(1)	-11(1)
C(19)	45(2)	35(1)	71(2)	-5(1)	23(1)	-1(1)
C(21)	22(1)	36(1)	24(1)	0(1)	7(1)	-7(1)
C(22)	24(1)	37(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(23)	27(1)	48(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(24)	28(1)	51(1)	31(1)	9(1)	9(1)	-5(1)
C(25)	38(1)	35(1)	36(1)	7(1)	10(1)	-5(1)
C(26)	30(1)	35(1)	33(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(27)	44(1)	38(1)	40(1)	0(1)	12(1)	2(1)
C(28)	47(2)	68(2)	47(1)	19(1)	24(1)	-3(1)
C(29)	55(2)	38(1)	53(1)	-1(1)	26(1)	5(1)

Tabelle 13.37: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	$U(eq)$
H(1)	2500	1160(40)	2500	33
H(2)	2500	4310(40)	2500	33
H(2A)	5083	2291	5088	40
H(4A)	2916	2102	5449	66
H(4B)	4020	1281	5652	66
H(4C)	3060	305	5209	66
H(5A)	6547	3197	4067	56
H(5B)	6409	3421	4853	56
H(5C)	6162	4871	4305	56
H(13)	-224	3259	4412	41
H(15)	217	-1304	3891	43
H(17A)	967	5274	4362	69
H(17B)	1880	4902	3989	69
H(17C)	2046	4660	4820	69
H(18A)	-1545	1405	4408	68
H(18B)	-1259	-454	4471	68
H(18C)	-1677	338	3713	68
H(19A)	1753	-2170	3629	74
H(19B)	2743	-1330	4109	74
H(19C)	2351	-829	3301	74
H(23)	6597	3159	1966	41
H(25)	5438	7467	2263	43
H(27A)	6224	839	2530	60
H(27B)	5072	813	2620	60
H(27C)	5999	1111	3290	60
H(28A)	7267	5462	1507	78
H(28B)	6950	7213	1709	78
H(28C)	6231	6262	1070	78
H(29A)	4330	7851	3024	70
H(29B)	4487	6639	3674	70
H(29C)	3561	6381	3000	70

Tabelle 13.38:Torsionswinkel [°]

N(2)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-7.54(18)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(3)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(1)	171.21(14)	C(12)-C(13)-C(14)-C(18)	-178.5(2)
N(2)-Zn(1)-N(1)-C(11)	173.08(15)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.3(3)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(1)-C(11)	-8.17(18)	C(18)-C(14)-C(15)-C(16)	178.6(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(3)	4.51(18)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-2.2(3)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(3)	-174.23(14)	N(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.71(18)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(21)	-175.76(15)	C(12)-C(11)-C(16)-C(19)	177.9(2)
Zn(1)#1-Zn(1)-N(2)-C(21)	5.49(18)	N(1)-C(11)-C(16)-C(19)	0.3(3)
C(11)-N(1)-C(1)-C(2)	-175.0(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1.2(3)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(2)	5.6(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(19)	-178.8(2)
C(11)-N(1)-C(1)-C(4)	3.4(3)	C(3)-N(2)-C(21)-C(22)	83.7(2)
Zn(1)-N(1)-C(1)-C(4)	-176.01(17)	Zn(1)-N(2)-C(21)-C(22)	-96.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	2.1(4)	C(3)-N(2)-C(21)-C(26)	-97.9(2)
C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.4(2)	Zn(1)-N(2)-C(21)-C(26)	82.4(2)
C(21)-N(2)-C(3)-C(2)	-179.1(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	2.1(3)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(2)	0.6(3)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.49(18)
C(21)-N(2)-C(3)-C(5)	2.6(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	-177.2(2)
Zn(1)-N(2)-C(3)-C(5)	-177.68(15)	N(2)-C(21)-C(22)-C(27)	1.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-5.6(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	172.8(2)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	179.0(2)
C(1)-N(1)-C(11)-C(16)	-92.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.9(3)
Zn(1)-N(1)-C(11)-C(16)	86.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(28)	179.9(2)
C(1)-N(1)-C(11)-C(12)	89.6(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(3)
Zn(1)-N(1)-C(11)-C(12)	-91.0(2)	C(28)-C(24)-C(25)-C(26)	179.7(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	2.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1.2(3)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.79(18)	C(24)-C(25)-C(26)-C(29)	-179.1(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-176.6(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2.5(3)
N(1)-C(11)-C(12)-C(17)	1.0(3)	N(2)-C(21)-C(26)-C(25)	179.13(19)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.3(3)	C(22)-C(21)-C(26)-C(29)	177.8(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	177.5(2)	N(2)-C(21)-C(26)-C(29)	-0.6(3)

13.1.7 [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃]₄]₂ 14

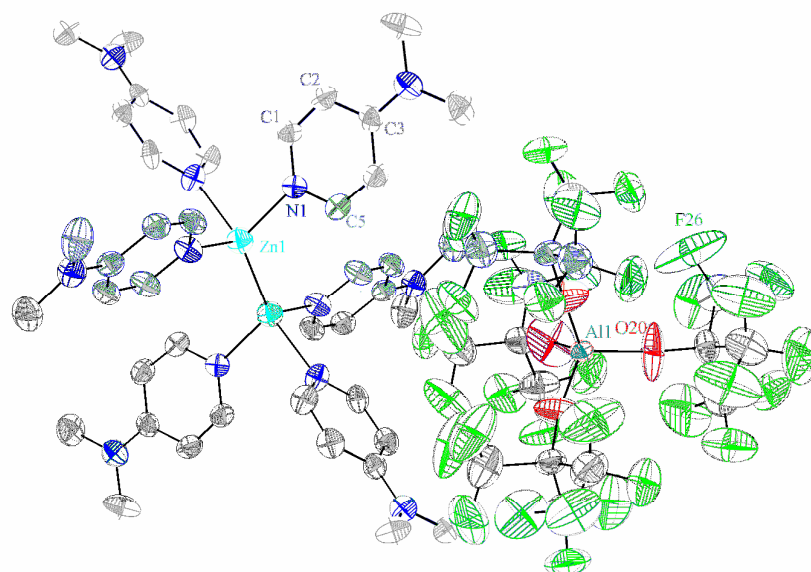


Tabelle 13.39: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung

Identification code	das440	
Empirical formula	C ₄₂ H ₆₀ N ₁₂ Zn ₂ * 2 [C ₁₆ F ₃₆ O ₄ Al]	
Formula weight	2798.04 Da	
Density (calculated)	1.792 g cm ⁻³	
F(000)	1386	
Temperature	173(1) K	
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.16 mm	
Crystal color	colorless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	trigonal	
Space group	P 3	
Unit cell dimensions	$a = 16.9177(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.9177(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.4632(4)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	2593.45(16) Å ³	
Z	1	
Cell measurement reflections used	4647	
Cell measurement theta min/max	2.39° to 20.10°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system	
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	
Theta range for data collection	1.95° to 23.99°	
Completeness to theta = 23.99°	98.5 %	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -11 ≤ l ≤ 11	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006	

Absorption coefficient	0.666 mm ⁻¹
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Max. / min. transmission	0.75 / 0.64
R(merg) before/after correction	0.1079 / 0.0613
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	22524
Independent reflections	2687 [R(int) = 0.0584]
Data / restraints / parameters	2122 / 0 / 256
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.1253 \cdot P)^2 + 6.2324 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1981
R indices (all data)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.2176
Largest diff. peak and hole	1.698 (0.87 Å from Zn1) and -0.744 e Å ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.

Comment:

The disorder of the bridging oxygen atoms cause a disc-like density distribution perpendicular to the respective Al-O bonds with the underlying conjecture that the Al-O-C bonds are not linear. This disorder could not be reasonably resolved and is expected to be transferred to the C-atoms of the CF₃ groups. It is, however, unclear why this does not show up. Quite commonly, the fluorine atoms of the CF₃ groups are also disordered, which were likewise not resolved for the present case.

Tabelle 13.40: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Al(1)	6667	3333	459(2)	28(1)
N(1)	1110(3)	1006(3)	2260(4)	43(1)
N(2)	3245(3)	3108(3)	4339(4)	51(1)
O(10)	6667	3333	-1121(7)	107(4)
O(20)	7546(4)	3229(5)	972(7)	118(2)
C(1)	1453(3)	851(3)	3311(5)	42(1)
C(2)	2143(4)	1509(4)	4035(5)	44(1)
C(3)	2551(3)	2431(3)	3672(5)	40(1)
C(4)	2183(4)	2603(4)	2565(5)	47(1)
C(5)	1493(4)	1891(4)	1913(5)	48(1)
C(6)	3704(5)	4043(4)	3869(6)	65(2)
C(7)	3595(5)	2896(5)	5470(6)	70(2)
C(10)	6667	3333	-2384(7)	41(2)
C(11)	6612(5)	2445(5)	-2884(7)	66(2)
C(20)	8123(4)	2976(4)	1391(5)	49(1)
C(21)	8160(5)	3032(6)	2849(7)	80(2)
C(22)	7850(6)	2004(5)	962(8)	81(2)
C(23)	9090(6)	3653(6)	858(8)	81(2)
F(11)	7416(3)	2484(3)	-2750(5)	86(1)
F(12)	6352(3)	2287(3)	-4093(4)	93(1)
F(13)	6006(3)	1731(3)	-2228(6)	103(2)
F(21)	8648(5)	3931(4)	3235(5)	128(2)
F(22)	8593(3)	2632(3)	3356(4)	95(2)
F(23)	7395(5)	2719(6)	3377(6)	155(3)
F(24)	7173(4)	1414(4)	1723(7)	134(2)
F(25)	8488(5)	1804(4)	1111(6)	120(2)
F(26)	7569(7)	1863(5)	-181(7)	194(4)
F(27)	9742(3)	3602(5)	1447(6)	136(2)
F(28)	9239(5)	4494(4)	881(7)	148(3)
F(29)	9143(5)	3490(4)	-368(5)	136(2)

Tabelle 13.41: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Zn(1)-N(1)	2.136(4)	C(1)-N(1)-Zn(1)	126.0(3)
Zn(1)-N(1)#1	2.136(4)	C(5)-N(1)-Zn(1)	118.7(3)
Zn(1)-N(1)#2	2.136(4)	C(3)-N(2)-C(7)	120.0(5)
Zn(1)-Zn(1)#3	2.419(2)	C(3)-N(2)-C(6)	120.8(5)
Al(1)-O(10)	1.653(7)	C(7)-N(2)-C(6)	118.9(5)
Al(1)-O(20)#4	1.673(4)	C(10)-O(10)-Al(1)	180.000(1)
Al(1)-O(20)#5	1.673(4)	C(20)-O(20)-Al(1)	168.9(6)
Al(1)-O(20)	1.673(4)	N(1)-C(1)-C(2)	125.2(5)
N(1)-C(1)	1.329(6)	C(1)-C(2)-C(3)	119.9(5)
N(1)-C(5)	1.351(7)	N(2)-C(3)-C(2)	122.5(5)
N(2)-C(3)	1.354(7)	N(2)-C(3)-C(4)	122.2(5)
N(2)-C(7)	1.448(8)	C(2)-C(3)-C(4)	115.3(5)
N(2)-C(6)	1.456(8)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(5)
O(10)-C(10)	1.322(11)	N(1)-C(5)-C(4)	124.5(5)
O(20)-C(20)	1.320(7)	O(10)-C(10)-C(11)#5	109.7(4)
C(1)-C(2)	1.369(8)	O(10)-C(10)-C(11)#4	109.7(4)
C(2)-C(3)	1.406(7)	C(11)#5-C(10)-C(11)#4	109.2(4)
C(3)-C(4)	1.412(7)	O(10)-C(10)-C(11)	109.7(4)
C(4)-C(5)	1.368(8)	C(11)#5-C(10)-C(11)	109.2(4)
C(10)-C(11)#5	1.550(7)	C(11)#4-C(10)-C(11)	109.2(4)
C(10)-C(11)#4	1.550(7)	F(13)-C(11)-F(12)	106.6(6)
C(10)-C(11)	1.550(7)	F(13)-C(11)-F(11)	107.3(6)
C(11)-F(13)	1.320(8)	F(12)-C(11)-F(11)	109.8(6)
C(11)-F(12)	1.322(8)	F(13)-C(11)-C(10)	110.7(6)
C(11)-F(11)	1.335(8)	F(12)-C(11)-C(10)	111.8(6)
C(20)-C(21)	1.529(9)	F(11)-C(11)-C(10)	110.6(5)
C(20)-C(22)	1.536(10)	O(20)-C(20)-C(21)	108.9(6)
C(20)-C(23)	1.558(10)	O(20)-C(20)-C(22)	112.0(6)
C(21)-F(23)	1.254(9)	C(21)-C(20)-C(22)	109.8(5)
C(21)-F(22)	1.332(9)	O(20)-C(20)-C(23)	108.6(6)
C(21)-F(21)	1.379(10)	C(21)-C(20)-C(23)	108.4(6)
C(22)-F(26)	1.265(10)	C(22)-C(20)-C(23)	109.0(6)
C(22)-F(25)	1.291(10)	F(23)-C(21)-F(22)	108.9(7)
C(22)-F(24)	1.341(10)	F(23)-C(21)-F(21)	105.0(8)
C(23)-F(27)	1.303(10)	F(22)-C(21)-F(21)	105.4(7)
C(23)-F(28)	1.317(10)	F(23)-C(21)-C(20)	114.3(7)
C(23)-F(29)	1.325(9)	F(22)-C(21)-C(20)	112.4(6)
N(1)-Zn(1)-N(1)#1	93.50(16)	F(26)-C(22)-F(25)	110.4(9)
N(1)-Zn(1)-N(1)#2	93.50(16)	F(26)-C(22)-F(24)	108.7(8)
N(1)#1-Zn(1)-N(1)#2	93.50(16)	F(25)-C(22)-F(24)	104.4(6)
N(1)-Zn(1)-Zn(1)#3	122.75(11)	F(26)-C(22)-C(20)	111.2(6)
N(1)#1-Zn(1)-Zn(1)#3	122.75(11)	F(25)-C(22)-C(20)	113.7(7)
N(1)#2-Zn(1)-Zn(1)#3	122.75(11)	F(24)-C(22)-C(20)	108.1(7)
O(10)-Al(1)-O(20)#4	108.7(3)	F(27)-C(23)-F(28)	110.6(8)
O(10)-Al(1)-O(20)#5	108.7(3)	F(27)-C(23)-F(29)	107.3(7)
O(20)#4-Al(1)-O(20)#5	110.2(3)	F(28)-C(23)-F(29)	104.2(7)
O(10)-Al(1)-O(20)	108.7(3)	F(27)-C(23)-C(20)	113.3(6)
O(20)#4-Al(1)-O(20)	110.2(3)	F(28)-C(23)-C(20)	110.5(7)
O(20)#5-Al(1)-O(20)	110.2(3)	F(29)-C(23)-C(20)	110.4(7)
C(1)-N(1)-C(5)	115.2(4)		

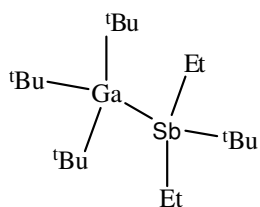
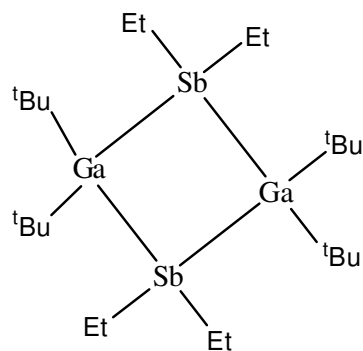
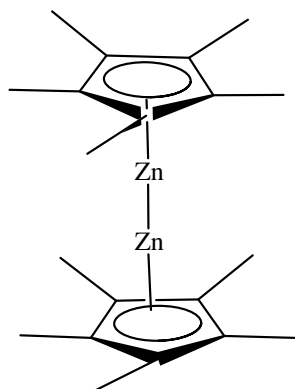
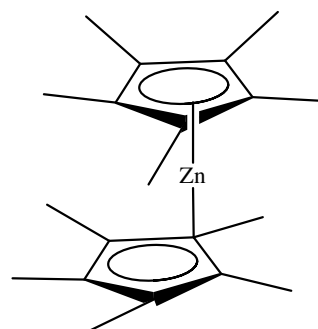
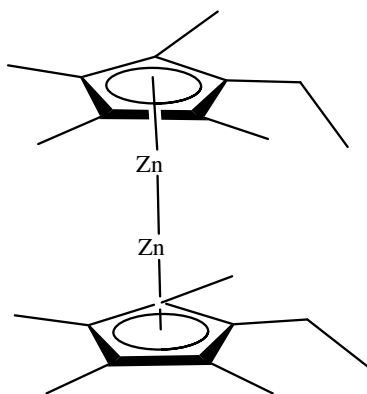
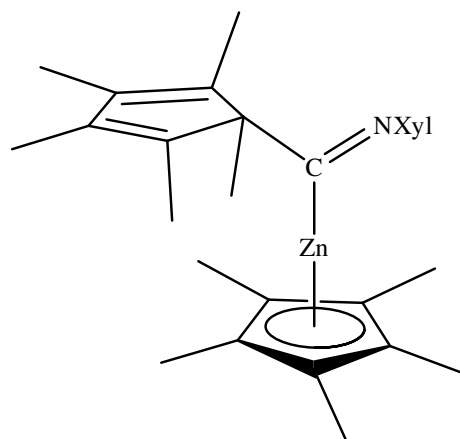
Tabelle 13.42: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

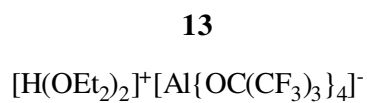
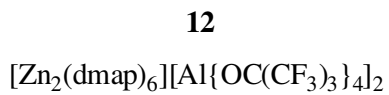
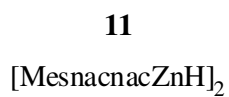
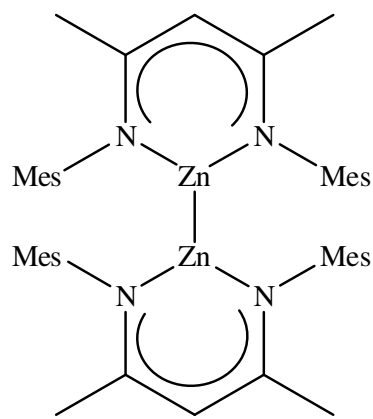
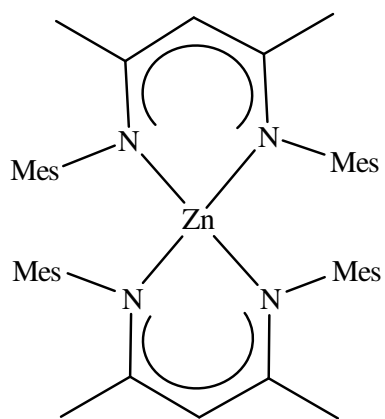
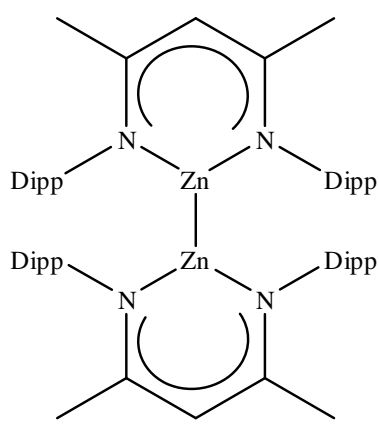
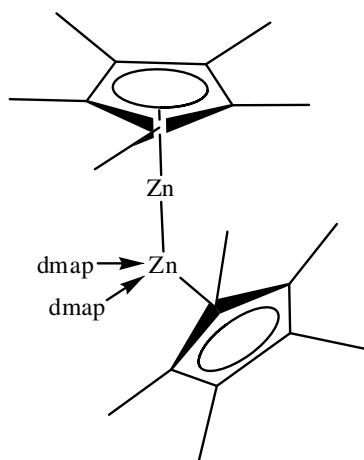
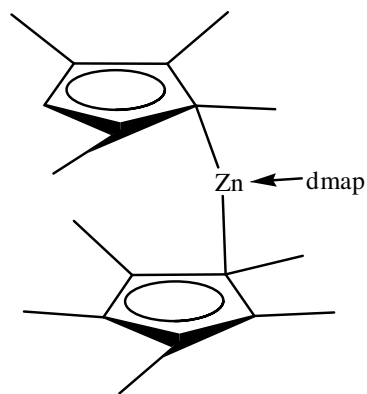
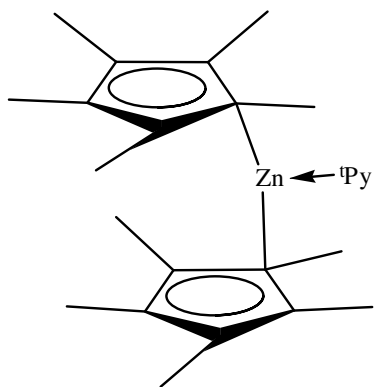
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	45(1)	45(1)	45(1)	0	0	22(1)
Al(1)	31(1)	31(1)	23(1)	0	0	15(1)
N(1)	39(2)	43(2)	43(2)	5(2)	-4(2)	18(2)
N(2)	48(3)	51(3)	53(3)	-5(2)	-3(2)	25(2)
O(10)	152(6)	152(6)	17(4)	0	0	76(3)
O(20)	89(4)	145(6)	160(6)	38(5)	-30(4)	87(4)
C(1)	40(3)	40(3)	50(3)	11(2)	3(2)	23(2)
C(2)	49(3)	50(3)	40(3)	8(2)	4(2)	31(3)
C(3)	32(3)	46(3)	42(3)	0(2)	4(2)	20(2)
C(4)	48(3)	39(3)	50(3)	10(2)	5(2)	20(2)
C(5)	48(3)	45(3)	47(3)	12(2)	0(2)	19(3)
C(6)	64(4)	47(3)	68(4)	-9(3)	-6(3)	16(3)
C(7)	79(4)	77(4)	67(4)	-27(3)	-31(3)	49(4)
C(10)	49(3)	49(3)	23(4)	0	0	25(2)
C(11)	62(4)	60(4)	76(4)	-2(3)	-2(3)	30(3)
C(20)	49(3)	61(3)	48(3)	15(3)	3(2)	35(3)
C(21)	79(5)	102(6)	61(4)	14(4)	8(4)	46(5)
C(22)	97(6)	63(4)	75(5)	9(4)	-8(4)	33(4)
C(23)	92(6)	76(5)	74(5)	11(4)	25(4)	41(4)
F(11)	72(3)	77(3)	128(4)	-5(2)	-4(2)	52(2)
F(12)	116(4)	95(3)	72(3)	-46(2)	-26(2)	54(3)
F(13)	79(3)	59(2)	165(5)	42(3)	15(3)	29(2)
F(21)	189(6)	120(5)	86(3)	-26(3)	5(4)	85(4)
F(22)	121(4)	108(3)	63(2)	12(2)	-33(2)	62(3)
F(23)	133(5)	221(8)	111(4)	40(5)	79(4)	88(5)
F(24)	104(4)	75(3)	177(6)	42(4)	-5(4)	11(3)
F(25)	182(6)	109(4)	123(4)	-2(3)	12(4)	114(4)
F(26)	321(11)	108(5)	107(5)	-43(4)	-115(6)	73(6)
F(27)	55(3)	182(6)	148(5)	21(4)	23(3)	43(3)
F(28)	183(6)	67(3)	159(6)	24(3)	75(5)	37(4)
F(29)	194(6)	128(5)	75(3)	29(3)	65(4)	72(4)

Tabelle 13.43: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(1)	1193	230	3587	51
H(2)	2358	1341	4777	52
H(4)	2421	3216	2262	56
H(5)	1261	2030	1162	58
H(6A)	3787	4042	2944	98
H(6B)	4301	4392	4282	98
H(6C)	3334	4325	4062	98
H(7A)	3093	2546	6068	104
H(7B)	4049	3465	5877	104
H(7C)	3879	2535	5233	104

14 Verbindungsverzeichnis

**1****2****3****4****5****6**



15 Publikationen

Aus der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse in Fachzeitschriften publiziert:

1. „*Single Source Precursor-based HV-MOCVD Deposition of Binary Group 13-Antimonide Thin Films*“, S. Schulz, S. Fahrenholz, D. Schuchmann, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, F. Reilmann, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201, 9071.
2. „*Tris(tert-butyl)gallane-diethyl(tert-butyl)stibine-adduct*“, D. Schuchmann, S. Schulz, U. Flörke, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1606.
3. „*Low-temperature thermolysis behavior of tetramethyl- and tetraethyldistibines*“, N. Bahlawane, F. Reilmann, S. Schulz, D. Schuchmann, K. Kohse-Höinghaus, *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **2008**, 19, 1336.
4. „*Tailor-made Precursors for the Deposition of Sb-containing Materials by MOCVD Process*“, D. Schuchmann, M. Schwartz, S. Schulz, *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 4715.
5. „*Dizincocene as Building Block for Novel Zn-Zn-Bonded Compounds?*“, S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, 28, 1590.
6. „*Erste Reaktionen von Dizinkocen unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung*“, D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 807.
7. „*Strukturelle Charakterisierung eines basenstabilisierten $[Zn_2]^{2+}$ -Kations*“, S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5748.
8. „*Solid State and Solution Studies on a β -Diketiminato Zinc Hydride Complex*“, S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, eingereicht.

Aktive Teilnahme (Poster) auf folgenden Tagungen:

1. „*Synthesis and properties of novel single source precursors for the deposition of GaSb-films*”, Euro-CVD, Scheveningen, **2007**.
2. „*Tailor-made Precursors for the Deposition of Sb-containing Materials by MOCVD Process*“, MOVPE, Metz, **2008**.
3. „*Novel Precursors for Deposition of Sb-containing Materials by CVD Process*“, 14. Wöhler-Tagung, Garching **2008**.
4. „*Synthesis and characterization of novel Zn-Zn bonded compounds*“, JCF-Frühjahrssymposium, Essen **2009**.
5. „*Reactivity and Potential Application of Metal - Metal bonded Species*“ 118th International Summer Course, BASF **2009**.
6. „*Low-valent Organozinc Compounds - Synthesis and Reactivity*“, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Frankfurt **2009**.

16 Lebenslauf

Daniella Iris Schuchmann

Persönliche Daten

Geburtsdatum	06.01.1982 (München)
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

Schule	1988-1992 Westschule, Lüdenscheid 1992-2001 Geschwister-Scholl-Gymnasium, Lüdenscheid
Studium	WS 2001-SS 2004 Chemiestudium an der Universität Paderborn Abschluss: Bachelor of Science (Note: 2.0) WS 2004-SS 2006 Chemiestudium an der Universität Paderborn Masterarbeit, Anorganische Chemie, bei Prof. Dr. S. Schulz Thema: „Synthese potentieller <i>Single-Source-Precursoren</i> für thermoelektrische Materialien“ Abschluss: Master of Science (Note: 1.2 – mit Auszeichnung)

Promotion

Dissertation	WS 2006-SS 2007 Dissertation, Anorganische Chemie der Universität Paderborn, bei Prof. Dr. S. Schulz
--------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------

WS 2007-SS 2009

Fortsetzung der Dissertation an der Universität Essen

Thema: „Niedervalente Organometallverbindungen – Synthese, Reaktivität und potentielle Verwendungen“

Stipendien

Dissertation

April 2007-März 2009

Chemiefonds-Doktorandenstipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie

Studienbegleitende Tätigkeiten

6 Monate studentische Hilfskraft

Physikalische und Anorganische Chemie der Universität Paderborn

studentische Vertretung in der Berufungskommission
Universität Paderborn

Co-Mentorin im Mentorenprogramm für Studierende
Universität Paderborn und Universität Duisburg-Essen

3 Jahre Assistentin im Anorganisch Fortgeschrittenen Praktikum
Universität Paderborn und Universität Duisburg-Essen

Teilnahme am 118th International Summer Course bei BASF

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Essen, den 22.09.2009